N° d'ordre : 371

Année : 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIQUE)

par

Daniel BIANCHI

maître ès Sciences
assistant à la faculté

SPECTRES DIFFÉRENTIELS D'ABSORPTION INFRAROUGE PAR LA PHASE ADSORBÉE SUR UN SOLIDE. APPLICATION À L'ADSORPTION DES BUTÈNES 1, 2-CIS ET 2-TRANS SUR L'ALUMINE DELTA

Soutenue le 17 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

S.J. TEICHNER Président

B. CLAUDEL, Ch. EYRAUD } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0030

N° d'ordre : 371

Année : 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CINÉTIQUE CHIMIQUE)

par

Daniel BIANCHI

maître ès Sciences
assistant à la faculté

SPECTRES DIFFÉRENTIELS D'ABSORPTION INFRAROUGE PAR LA PHASE ADSORBÉE SUR UN SOLIDE. APPLICATION À L'ADSORPTION DES BUTÈNES 1, 2-CIS ET 2-TRANS SUR L'ALUMINE DELTA

Soutenue le 17 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

S.J. TEICHNER Président

B. CLAUDEL, Ch. EYRAUD } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président :	M. le Professeur J. BOIDIN
Premier Vice-Président :	M. le Professeur R. TOURAINE
Deuxième Vice-Président :	M. P. PONCET, Maître-assistant
Troisième Vice-Président :	M. C. BADOR, étudiant
Secrétaire Général de l'Université :	M. J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R.)

U.E.R. Médicale GRANGE-BLANCHE	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. Médicale ALEXIS-CARREL	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. Médicale LYON-NORD	M. le Professeur J.P. GARIN
U.E.R. Médicale SUD-OUEST	M. le Professeur J. ROBERT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur M. CARRAZ
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. A. MORGON, Maître de Conférences
U.E.R. de Biologie Humaine	M. le Professeur J.C. CZYBA
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. le Docteur R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U.E.R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U.E.R. des Sciences Physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire de LYON	M. le Professeur J.H. BIGAY
I.U.T. 1	M. le Professeur B. POUYET
I.U.T. 2	M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A mon oncle Louis

A mes Parents

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimiques, Université Claude Bernard, LYON I.

Il nous est très agréable d'exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER pour l'aide bienveillante et les encouragements qu'il nous a prodigués durant notre travail.

Que Messieurs les Professeurs Ch. EYRAUD et B. CLAUDEL trouvent ici l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions également tous nos camarades de laboratoire pour leur bonne humeur et leur appui qu'ils ont su nous créditer dans les moments difficiles.

Nous remercions particulièrement Madame LAPIERRE à laquelle a échut la tâche ingrate de dactylographier le présent mémoire et qui l'a menée à bien avec une patience exemplaire.

INTRODUCTION

La spectroscopie infrarouge a permis, au cours des vingts dernières années, d'approfondir notablement la nature des intéractions solide-gaz adsorbé. Elle est maintenant couramment employée dans l'étude des catalyseurs, notamment pour l'observation des groupements OH ou des impuretées hydrocarbonées dans le solide, et plus particulièrement, dans l'étude des phases adsorbées sur les masses de contact.

Les diverses difficultés rencontrées pour l'application de ce procédé à l'étude des catalyseurs, ont actuellement presque toutes reçu une solution (1)(2). Cependant son utilisation demeure souvent très délicate car les sources d'erreurs restent nombreuses. Certaines sont dues aux conditions d'enregistrement des spectres, c'est-à-dire au bruit de fond de l'appareil ou à la vitesse d'enregistrement, ou encore au programme de fente choisi. Ces sources d'erreurs peuvent être réduites considérablement par une bonne connaissance du spectrophotomètre infrarouge utilisé. D'autre, sont plus difficiles à éviter, car étroitement liées aux conditions expérimentales. Parmi ces dernières, la principale difficulté est celle résultant de la superposition du spectre de l'espèce adsorbée avec celui du solide adsorbant, avec celui du gaz, ou avec les deux à la fois.

Différentes techniques expérimentales ont été employées pour éviter cette difficulté, mais aucune ne résout tout à fait le problème. Ainsi pour supprimer la superposition des bandes d'absorption I.R. de l'espèce adsorbée avec celles du gaz, et à condition que l'adsorption soit irréversible, une remise sous vide est réalisée après introduction du gaz. Cependant, cette technique n'élimine pas les bandes dues au solide et empêche toute observation des phases adsorbées réversiblement, car la remise sous vide les élimine. Un autre procédé permet de travailler en présence de la phase gazeuse sans toutefois éliminer le problème de l'adsorption I.R. du catalyseur solide. Il consiste en un type de cellule d'analyse présentant

sur le faisceau I.R. un volume mort aussi petit que possible afin que la quantité de gaz soumis au rayonnement soit négligeable devant celle de l'espèce adsorbée (3, 4, 5). Cependant, pour des raisons techniques (voir chapitre II), le volume mort ne peut être rendu infiniment faible et, à partir d'une pression de gaz de l'ordre de 5 torr, le spectre de la phase adsorbée sur le solide est perturbé par celui de la phase gazeuse.

Ces superpositions parasites traduisent les limites d'une application plus poussée de l'analyse infrarouge à la catalyse.

Parmi les tests catalytiques, celui de l'isomérisation des butènes est couramment utilisé sur des solides, aussi bien acides comme les diverses alumines et la silice, que basiques comme Na déposé sur Al_2O_3, ou qu'électroniques comme les métaux purs et supportés. Dans le cas des solides acides, de nombreuses études ont été réalisées (6, 7, 8, 9) pour déterminer le mécanisme de l'adsorption et de l'isomérisation de ces oléfines. Il est généralement admis que l'une des étapes intermédiaires de la réaction est le passage par un carbocation, mais sa structure est plus contreversée. Parmi les diverses propositions, les formules structurales les plus communément admises sont soit un carbonium saturé du type $CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H - CH_3$ soit un carbonium insaturé de la forme $CH_3 - \overset{+}{C}H - CH = CH_2$. L'analyse infrarouge a été utilisée pour préciser ces structures. PERI (6, 8) sur une alumine gamma et LITTLE (7) sur du Vycor ont obtenu un spectre de l'espèce adsorbée, à température ambiante, le solide ayant été chauffé au préalable sous vide vers 400°C, présentant, dans la région des nombres d'onde comprise entre 3 000 et 3 100 cm^{-1}, des bandes d'absorption I.R. caractéristiques des liaisons du type $= C\begin{smallmatrix}H\\R\end{smallmatrix}$. Ces faits militent en faveur de la forme $CH_3 - CH - \overset{+}{C}H = CH_2$. Cependant d'autres résultats expérimentaux obtenus par absorption infrarouge sont apparemment en contradiction avec cette hypothèse. Ainsi, PERI après un échange $OH \rightarrow OD$ sur l'alumine remarque que durant l'isomérisation, la bande OD ainsi créée diminue progressivement, tandis qu'apparaît une bande OH. Ces faits s'expliquent bien par la présence du carbocation saturé :

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \qquad CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H - CH_2\,D \qquad CH_3 - CH = CH - CH_2\,D$$

Comme il a été indiqué précédemment, les causes d'erreurs sont nombreuses, surtout dans l'étude des phases adsorbées. Les spectres obtenus par les méthodes d'analyse I.R. généralement utilisées, peuvent être parfois sujet à caution. Ainsi, dans le cas de l'étude réalisée par PERI (l.c.) il est à craindre que, après traitement à la température de 400°C, l'alumine contienne encore des impuretées hydrocarbonées dont le spectre peut perturber celui de l'espèce adsorbée. D'autre part, l'analyse de l'intermédiaire adsorbé est souvent réalisé en présence du gaz. Il est alors certain qu'à partir d'une pression même très faible le spectre du gaz se superpose à celui de la phase adsorbée.

Nous avons essayé, dans ce travail de supprimer, à la fois, les bandes d'absorption I.R. dues au gaz et au solide adsorbant, en mettant au point une méthode d'analyse particulière dite "méthode différentielle", parfois employée en chimie organique (compensation de solvant) mais qui ne semble pas utilisée pour l'étude des phénomènes de surface.

Cette méthode a été ensuite appliquée au cas de l'adsorption des butènes et de leurs isomérisation sur un solide adsorbant acide : l'alumine delta.

CHAPITRE I

METHODE D'ANALYSE INFRAROUGE

I - 1 - INTRODUCTION

Dans les spectrophotomètres modernes, le principe de l'enregistrement des spectres d'absorption I.R. consiste à comparer deux énergies rayonnées. Le détecteur, généralement un thermocouple reçoit alternativement deux rayonnements I.R., l'un ayant traversé un espace dit échantillon qui contient le produit à analyser, l'autre ayant traversé un espace dit de référence, de chemin optique identique à l'espace échantillon. Par extension, le rayonnement I.R. passant dans l'espace échantillon est appelé faisceau échantillon et celui passant dans l'espace référence est appelé faisceau de référence. Le système de détection enregistre à chaque instant et pour chaque longueur d'onde la différence d'énergie existante entre les deux faisceaux. Toute variation du chemin optique des deux faisceaux, en longueur ou en nature est ainsi détectée.

L'avantage d'un tel dispositif est que les bandes d'absorption I.R. dues à l'air, notamment à CO_2 et à H_2O, se trouvent compensées, car communes au deux faisceaux et ne se superposent pas ainsi au spectre d'absorption du produit étudié. Un tel procédé d'enregistrement est appelé enregistrement en double faisceaux.

Cette nouvelle technologie a permis de développer une méthode d'analyse particulière dite "méthode différentielle".

I - 2 - PRINCIPE DE L'ANALYSE DIFFERENTIELLE (10)

Cette annalyse est une extension de l'enregistrement en double faisceaux. Le détecteur ne tient compte que de la différence d'absorption I.R. entre faisceau échantillon et faisceau référence. Si le spectre d'un composé, en solution dans un solvant présentant de fortes bandes d'absorption I.R., doit être enregistré, une quantité de solvant identique à celle mise sur le faisceau échantillon doit être placée sur le faisceau de référence afin que, par compensation, les bandes I.R. dues au solvant n'apparaissent pas.

Dans le cas de l'étude des phénomènes d'intéraction gaz-solide, son application peut être envisagée, le solide adsorbant jouant le rôle du solvant.

Pour fournir des spectres interprétables cette méthode demande cependant un certain nombre de conditions en plus de celles de l'enregistrement en double faisceaux. Les deux conditions essentielles sont :

- la similitude d'absorption sur les deux faisceaux avant l'introduction du solide à étudier. Ceci réclame deux cellules infrarouge identiques et deux pastilles de solide identiques. En effet, la technique utilisée pour la mise en place du catalyseur est le pastillage.

- La deuxième condition est d'ordre "énergétique". En effet, si le catalyseur ou le gaz, absorbent fortement dans une certaine région (95 %) et puisque le principe de l'enregistrement différentiel est la comparaison de l'absorption I.R. entre les faisceaux échantillon et référence, si très peu d'énergie parvient au détecteur, la comparaison pourra être entachée d'une grosse erreur en raison du bruit de fond et de la lumière parasite. Les spectres enregistrés ne correspondent alors plus à ceux des espèces à étudier et des artefacts sont à craindre.

Ces deux conditions, très rigoureuses, peuvent être assez bien respectées. La première en soignant la réalisation des cellules, la confection de deux pastilles identiques, notamment de même masse et sous de même compression et en introduisant des quantités de gaz égales sur les deux faisceaux. La deuxième peut être remplie, même dans les cas les plus défavorables lorsque le solide absorbe 95 % d'énergie, à condition que l'appareil I.R. utilisé possède un dispositif nommé T.A.C. (Tracking Accuracy Control).

I - 3 - POSSIBILITES DU T.A.C.

En plus d'un contrôle automatique de la vitesse d'enregistrement et du temps de réponse de l'appareil, en fonction de l'absorption sur le faisceau échantillon, ce dispositif permet un contrôle automatique de l'ouverture des fentes en fonction de l'absorption sur le faisceau de référence.

Le principe de ce contrôle est assez simple. Lorsque le détecteur enregistre une forte absorption sur le faisceau de référence, due au solide

ou au gaz, un signal électrique est envoyé au T.A.C. qui ouvre automatiquement les fentes d'une homothétie programmée à l'avance. Comme l'énergie reçue par le détecteur est proportionnelle au carré de la largeur des fentes, une faible ouverture peut entraîner une forte augmentation de l'énergie reçue.

Cette ouverture a pour seul inconvénient une perte de résolution. Cependant si la bande étudiée est assez bien résolue une légère perte ne sera pas gênante.

CHAPITRE II

MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DIFFERENTIELLE

CELLULE INFRAROUGE DIFFERENTIELLE

D'après le principe de l'analyse différentielle, afin d'observer le spectre de l'espèce adsorbée, il faut compenser à la fois l'absorption I.R. du solide adsorbant (dans cette étude l'alumine delta) et du gaz non adsorbé présent dans la cellule (butène-1 ou 2). Le système de cellules différentielles est donc constitué de trois éléments :

- une cellule "échantillon" contenant une pastille de solide adsorbant et le gaz à adsorber, placé sur le faisceau échantillon,

- deux cellules de référence : une cellule à "solide" contenant uniquement une pastille de solide adsorbant, identique à celle placée dans la cellule échantillon et une cellule à "gaz" contenant une quantité de gaz égale à celle introduite dans la cellule échantillon.

La cellule "échantillon" et la cellule à "gaz", d'une même section, doivent avoir des longueurs aussi voisines que possible afin d'avoir des quantités de gaz analogues traversées par les deux faisceaux.

II - 1 - CARACTERISTIQUES DES CELLULES INFRAROUGE

De nombreuses cellules infrarouge ont été élaborées pour des études en double faisceaux (1, 2, 4). Toutes permettent, grâce à des dispositifs appropriés, de traiter le catalyseur sous vide à des températures élevées, bien que les fenêtres employées en infrarouge (NaCl, CaF_2, KBr) et leurs adhésifs (araldite, pycéine, joint de Téflon) ne résistent pas à des températures supérieures à 200°C. Certaines permettent simultanément une étude infrarouge et une autre analyse comme gravimétrie et infrarouge (12).

Parmi toutes les cellules deux types se dégagent :

- "cellule de PERI" (13) qui est caractérisée par le fait que le catalyseur est soumis à tout traitement thermique dans un manchon placé au-dessus de la tête de la cellule puis amené par un système approprié sur le faisceau I.R. Les températures atteintes dans le manchon peuvent être de l'ordre de 800°C à 900°C avec du matériel en quartz.

- "cellule COURTOIS-TEICHNER" (14) ou le catalyseur est traité directement sur le faisceau par l'intermédiaire d'un petit four tubulaire interne, les faces étant alors réfrigérées par l'eau ou par l'air comprimé. Les températures qui peuvent être atteintes sont de l'ordre de 400°C-500°C.

C'est en se basant sur ce type que certains chercheurs comme FRAISSARD (3, 4) et VEYRE (5) ont construit un type de cellule (figures 1 et 2) permettant de résoudre partiellement le problème de la superposition des spectres de la phase adsorbée et de la phase gazeuse. Le volume de la cellule soumis aux radiations I.R. est réduit au minimum de tel sorte que le rapport quantité de gaz sur le faisceau/quantité de gaz adsorbé par le solide soit le plus petit possible.

En fait, ce volume mort ne peut être rendu négligeable car une difficulté surgit lors du traitement thermique du catalyseur. Plus ce volume est faible plus le solide adsorbant est proche des fenêtres de fluorine ou de chlorure de sodium. Il devient alors très difficile de refroidir ces fenêtres suffisamment pour qu'elles ne cassent pas. Le maximum de température atteinte pour l'activation du catalyseur est d'environ 250°C ce qui est souvent insuffisant.

Plus la température d'activation est importante, plus le solide adsorbant doit être éloigné des fenêtres ce qui entraîne une augmentation du volume mort. Cependant pour certaines études ce type de cellule apporte une amélioration par rapport aux autres. Il permet en particulier de ne pas évacuer le solide adsorbant mais de travailler sous une pression de gaz ambiant qui ne doit toutefois pas dépasser environ 5 torr pour des gaz à fort coefficient d'extinction.

Le type de cellule mis au point dans ce travail est une synthèse des deux précédents. Un manchon de traitement du catalyseur est placé au-dessus de la tête de cellule pour des températures supérieures à 300°C et un petit four est installé dans la tête de cellule pour des traitements aux températures inférieures à 300°C-400°C, ce qui permet de suivre directement sur le faisecau I.R. les réactions subies à ces températures par les phases adsorbées.

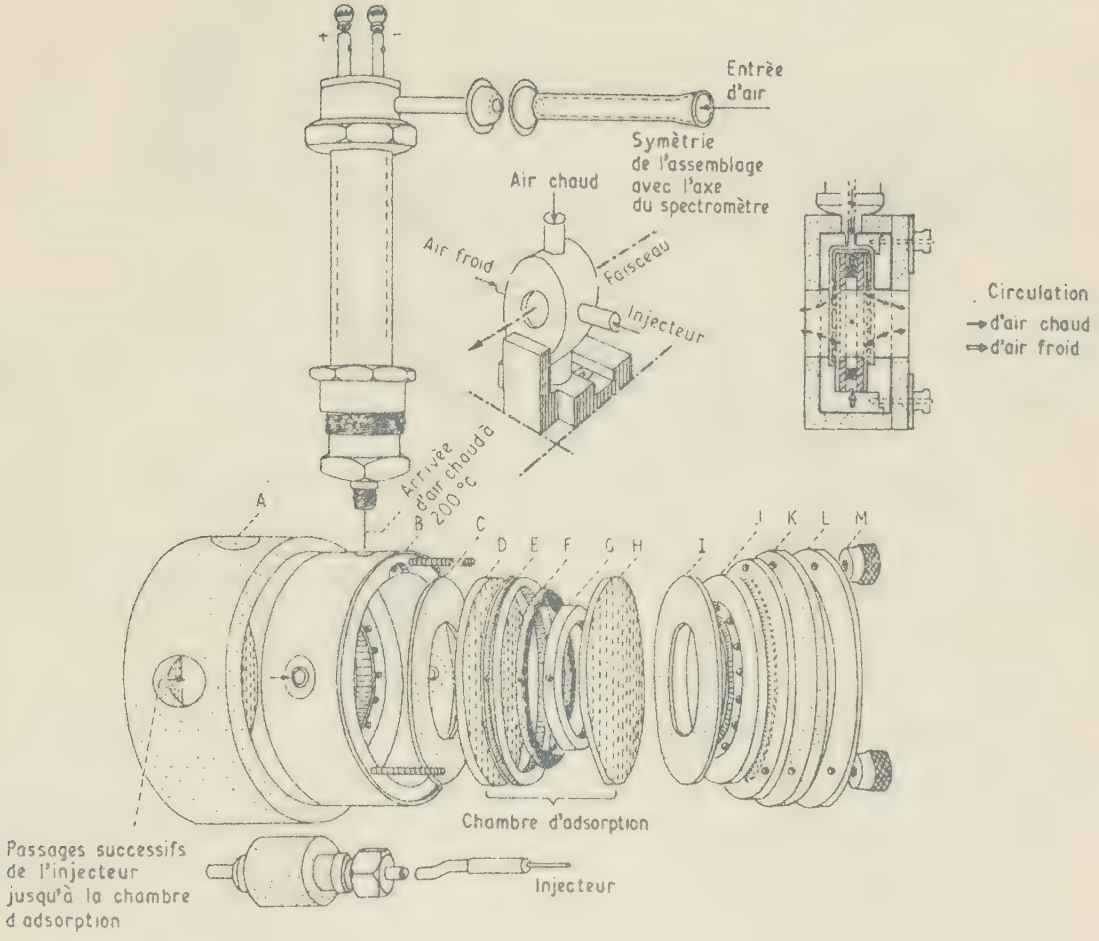


Figure 1.

A, protection isotherme en Téflon; B, chambre hermétique; C, joint en Téflon; D, fenêtre en fluorine; E, couronne extérieure à gorge; F, joint en viton; G, couronne intérieure; H, fenêtre en fluorine; I, joint en Téflon; J, couvercle; K, couvercle isothermique; L, couronne de serrage; M, écrou.

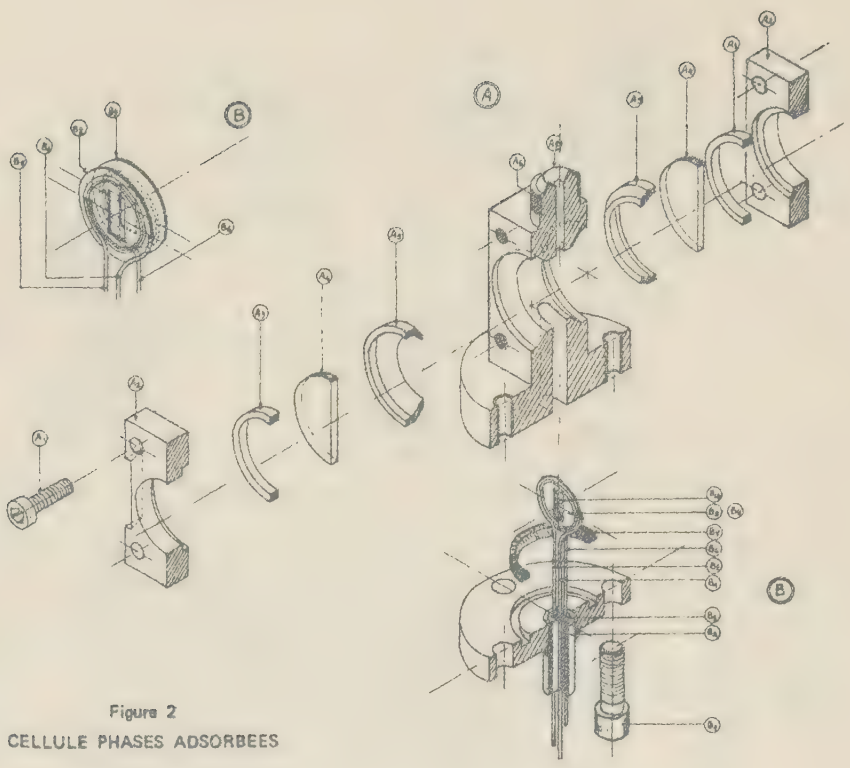


Figure 2
CELLULE PHASES ADSORBEES

A	Corps de cellule (Monel)
A_1	Boulons BTR ϕ 3
A_2	Flasques - Monel
A_3	Joints téflon
A_4	Fenêtres transparentes Chlorure d'argent ou fluorine
A_5	Joints téflon
A_6	Filetage d'adaptation du dispositif de vide
A_7	Dispositif d'étanchéité au vide

B	Dispositif de chauffe et de lecture de température
B_1	Boulons BTR ϕ 4
B_2	Canon de passage des éléments de chauffe
B_3	Brasure assurant l'étanchéité
B_4	Thermocoax : thermocouple chromel-alumel gainé inconel ϕ 0,75 mm
B_5	Thermocoax de chauffe gainé inconel ϕ 0,75 mm
B_7	Joint d'étanchéité téflon entre A et B
B_8	Feuillard en nickel soudé avec thermocoax
B_9	Feuillard en nickel soudé avec thermocoax
B_{10}	Logement de la micropastille d'adsorbant

II - 2 - DESCRIPTION DE LA CELLULE ECHANTILLON (figure 3)

Elle comprend 3 parties :

- une tête de cellule
- un manchon de traitement
- un système de déplacement du solide adsorbant.

II - 2 - 1 - Système de déplacement du solide adsorbant

L'adsorbant, dans ce travail, l'alumine delta, est placé sur un porte-échantillon en quartz (figure 5B), lui-même suspendu à un fil très souple. Par l'intermédiaire d'un tambour (T)(figure 3) actionné par un boisseau conique, l'échantillon peut être descendu jusqu'à la tête de cellule. Un"guide fil" (G) ajuste la position du support au centre de la tubulure, et permet un réglage fin de la ligne 100 % (voir chapitre III). Un robinet à vide permet la fixation à une rampe de traitement du catalyseur.

L'ensemble de ce système offre la possibilité à chaque instant de contrôler les variations de la phase gazeuse lors des réactions que subissent les phases adsorbées. En effet, les pastilles de solide peuvent être facilement retirées des faisceaux et l'analyse des gaz peut être réalisée.

II - 2 - 2 - Manchon de traitement

D'une longueur de 45 cm, en quartz, il permet le traitement du catalyseur à hautes températures (700°C-800°C) à l'aide d'un four extérieur (F). Un thermocouple (t) contrôle la température. Deux rôdages coniques rattachent le manchon à la tête de cellule et au système de remonté du porte-échantillon. Le refroidissement des rôdages est assuré à l'aide d'air comprimé.

II - 2 - 3 - Tête de la cellule

En pyrex, d'une longueur de 13,5 cm, elle comporte deux parties rôdées (R)(figure 3) pour la fixation des fenêtres transparentes au rayonnement I.R. Placé sur le faisceau, un petit four tubulaire intérieur (f) de 3 cm de long et de 2,5 cm de diamètre, constitué par un dépôt d'étain stanneux sur du pyrex chauffé à haute température (500°C), permet une

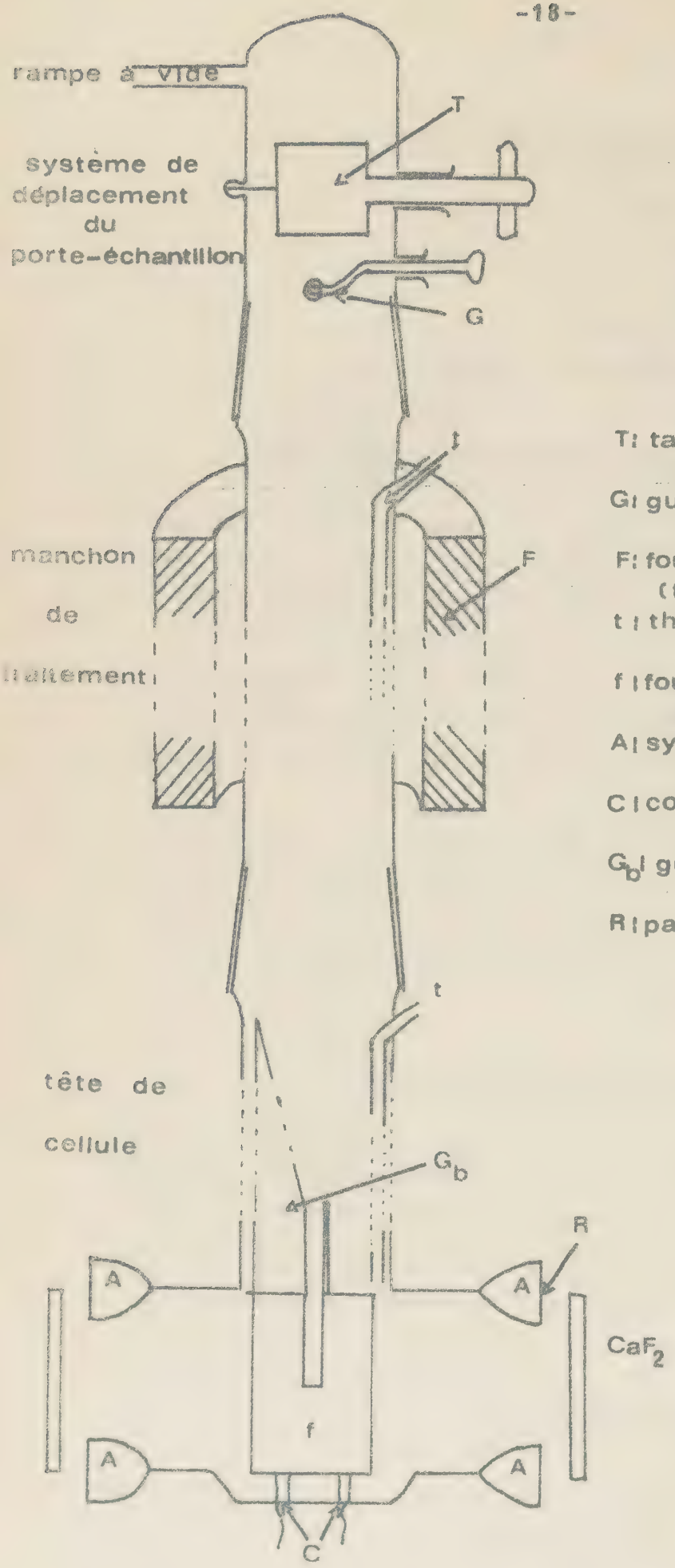


FIGURE 3

CELLULE DIFFERENTIELLE

cellule échantillon

T: tambour de remontée du porte-échantillon

G: guide fil

F: four exterieur de traitement du solide (températures atteintes 800-900°C)

t: thermocouple

f: four interieur (températures permises 400°C)

A: système de refroidissement des faces de CaF_2

C: contacts du four intérieur

G_b: guide en biseau du porte-échantillon

R: partie rodée pour la fixation des faces de CaF_2

chauffe du catalyseur jusqu'aux environs de 300°C (figures 3 et 5A). Une fente en son milieu, sur une moitié de circonférence, assure le passage du porte-échantillon. Le positionnement du porte-échantillon sur cette fente est assuré par un guide particulier G_b en forme de biseau (figure 5A). L'ensemble four et guide d'un seul tenant est mobile. Le courant de chauffe arrive par deux électrodes (C), le four étant juste posé dessus. Un thermocouple placé au centre du four permet le contrôle de la température. Les fenêtres transparentes au rayonnement I.R. en CaF_2 ou en NaCl sont collées à la pycéine contre une flasque rodée A. Leur refroidissement lors du fonctionnement du four intérieur est assuré à l'aide d'air comprimé.

II - 3 - DESCRIPTION DES CELLULES DE REFERENCE

La cellule à "solide" (figure 4A) est semblable à la cellule échantillon. Elle comprend le même système de remonté du porte-échantillon et le même manchon de traitement. Seule la tête de la cellule diffère. Ses dimensions sont raccourcies au maximum et le petit four intérieur a été supprimé. Le guide en biseau a cependant été conservé pour le positionnement du porte-échantillon sur le faisceau.

La cellule à"gaz" (figure 4B) consiste en une simple tête de cellule, de dimensions voisines de la cellule échantillon.

Ces deux cellules sont soudées ensemble par l'intermédiaire d'une fenêtre de CaF_2. De plus, elles sont toutes deux reliées à une rampe à vide.

II - 4 - APPAREIL A VIDE

Le système de production du vide se compose d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure, fonctionnant en continu par l'intermédiaire d'un ballon servant de réserve de vide. Il permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} torr, grâce à un piège à azote liquide. Une rampe à gaz est reliée au système de production du vide. Elle comporte un piège à carboglace, car le butène se liquéfie facilement (pression de vapeur

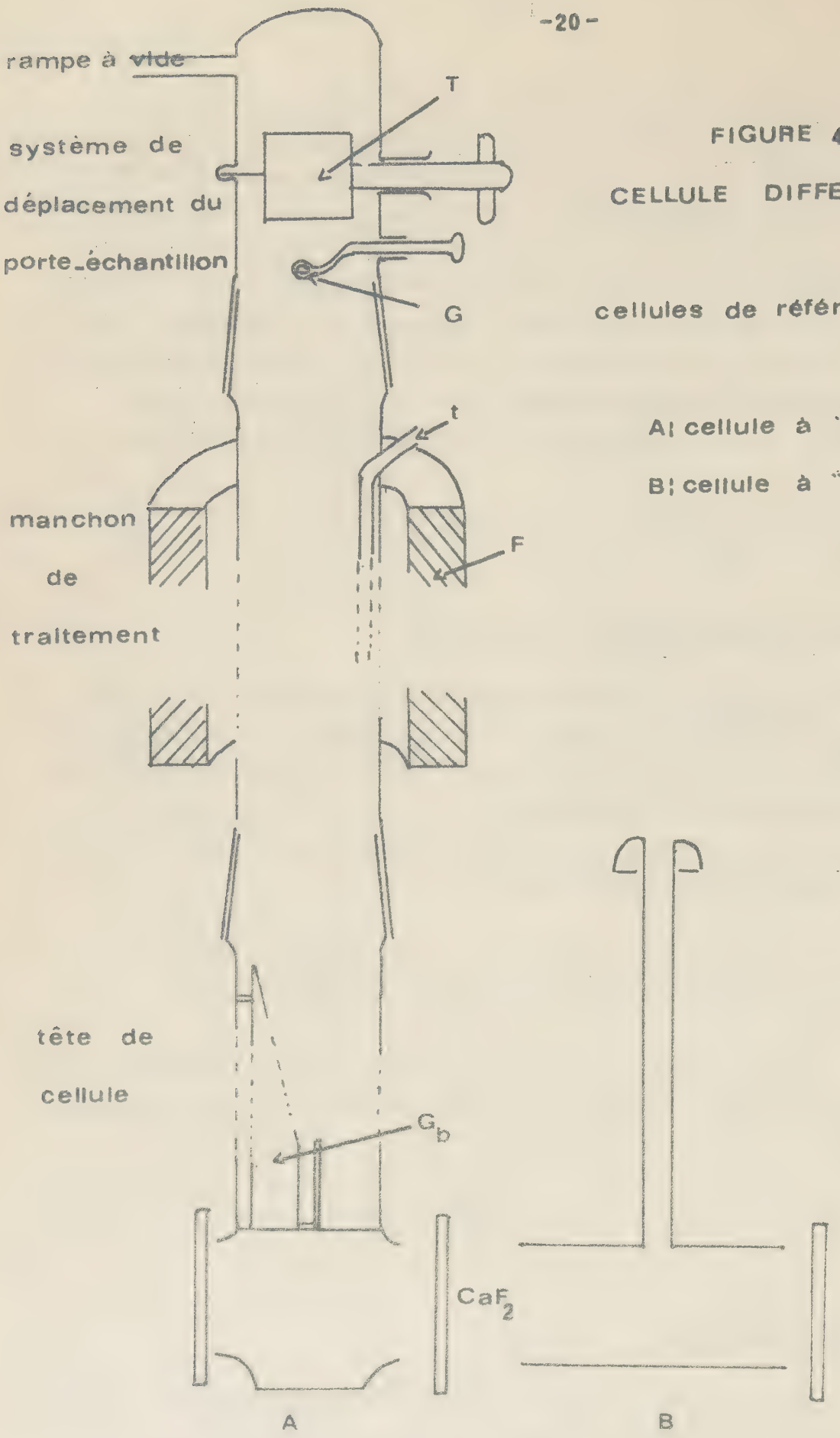


FIGURE 4

CELLULE DIFFERENTIELLE

cellules de référence

A: cellule à "solide"

B: cellule à "gaz"

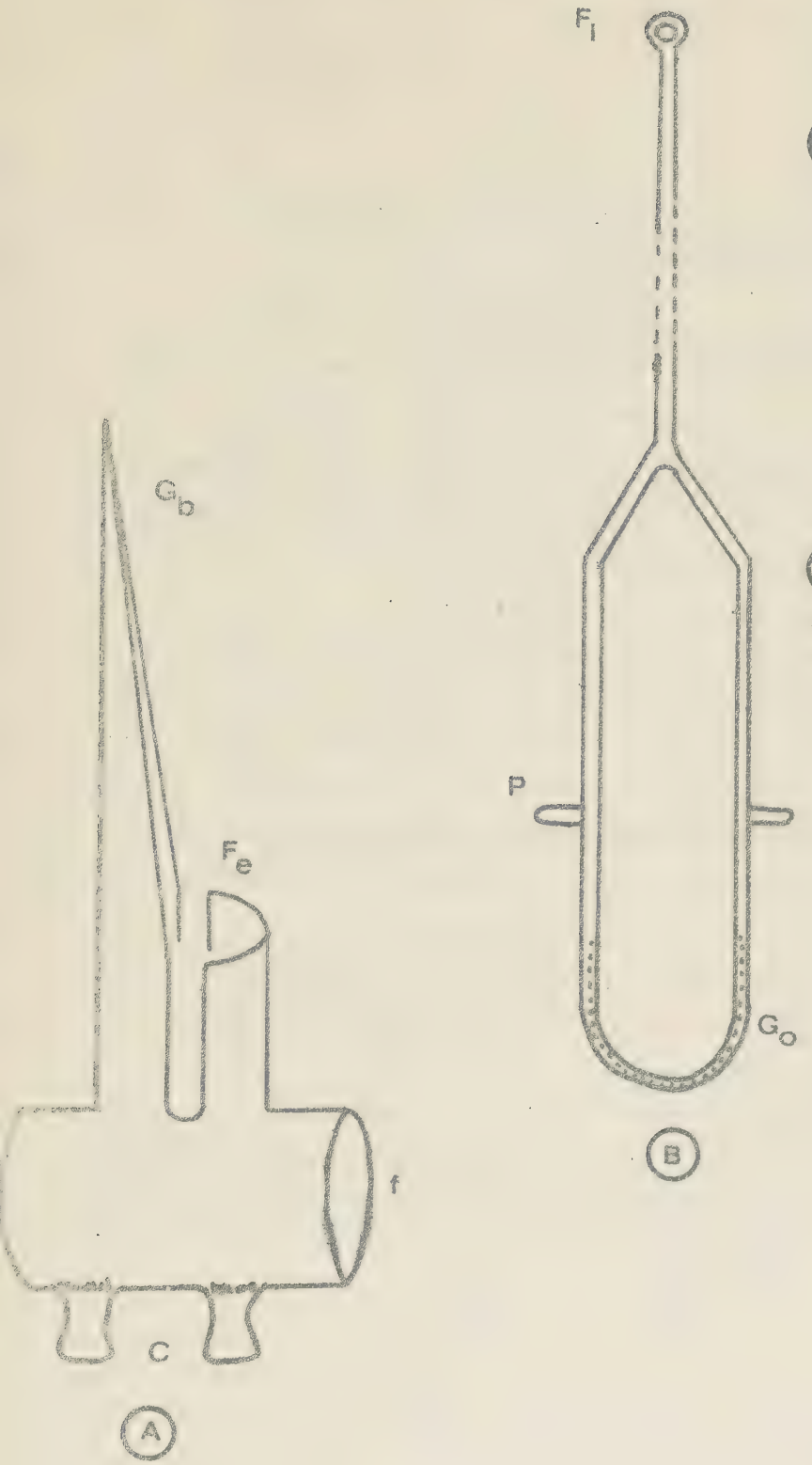


FIGURE 5

(A) four intérieur

F_e : fente pour le passage du porte-échantillon
G_b : guide en biseau permettant le positionnement du porte-échantillon sur la fente F_e
f : four en étain stanneux
C : contact amenant le courant

(B) porte-échantillon

F_l : fixation du fil de remontée
P : pointes guidant le porte-échantillon sur la fente F_e
G_o : gorge retenant la pastille de solide

saturante 10 torr à 81,6°C). Les pressions sont mesurées soit avec une jauge à ionisation pour les pressions faibles, soit avec un manomètre pour les pressions de l'ordre de 10 torr ou plus.

II - 5 - MISE EN PLACE DU SYSTEME DE CELLULES DIFFERENTIELLES

L'appareil est initialement réglé avant l'installation des cellules. En particulier, il convient de vérifier,les espaces échantillon et référence étant vides, que le spectre enregistré est rectiligne. Ce spectre appelé ligne 100 % traduit l'égalité des chemins optiques sur les deux faisceaux.Par extension, tout spectre qui traduit l'égalité des absorptions I.R. sur les faisceaux échantillon et référence est appellé ligne 100 %.

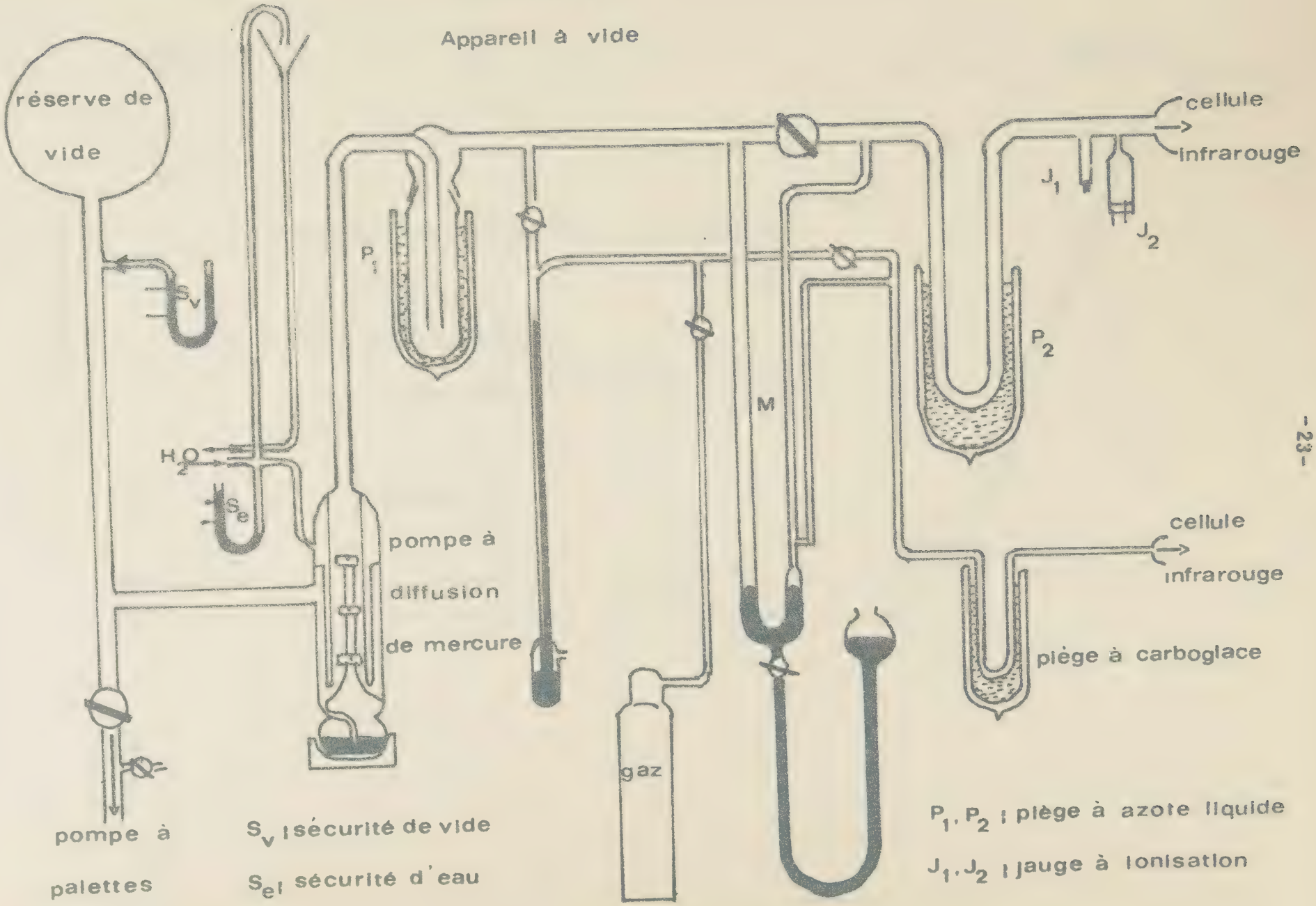
Ce réglage et le choix des paramètres d'enregistrement étant faits, le spectre d'absorption I.R. de chaque cellules vide est réalisé en double faisceaux (figure 7, spectres 1 et 2). La cellule échantillon absorbe 35 % de la radiation incidente, celles de référence 40 %. La différence provient du fait que sur les cellules de référence se trouve une fenêtre de CaF_2 en plus, celle qui sépare la cellule à "solide" de la cellule à "gaz".

Chaque cellule étant placée sur le faisceau correspondant, la nouvelle ligne 100 % de la méthode d'analyse différentielle est obtenue (figure 7, spectre 3).

Le système de cellules étant ainsi mis en place, son utilisation et les résultats qu'il permet d'atteindre sont décrits ci-après.

FIGURE 6

Appareil à vide



S_v : sécurité de vide

S_e : sécurité d'eau

M : manomètre

P_1, P_2 : piège à azote liquide

J_1, J_2 : jauge à ionisation

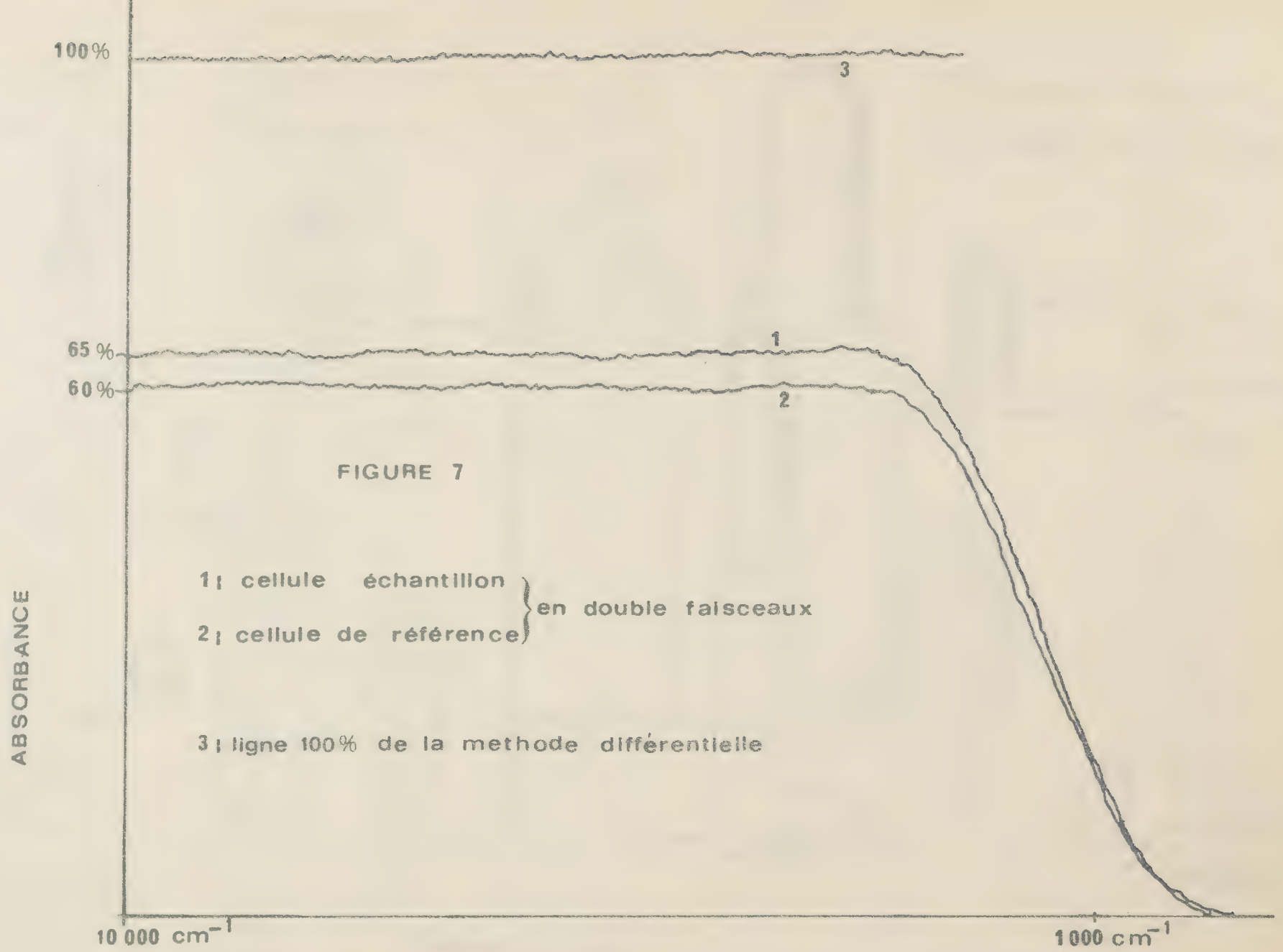

100 %
3
65 %
1
60 %
2
ABSORBANCE
1 ; cellule échantillon
2 ; cellule de référence
} en double faisceaux
3 ; ligne 100 % de la methode différentielle
10 000 cm⁻¹
1000 cm⁻¹

FIGURE 7

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA METHODE DIFFERENTIELLE

III - 1 - INTRODUCTION

Le principe de cette méthode, qui consiste à compenser les absorptions I.R. des substances non désirées, est utilisé couramment dans les appareils à double faisceaux. En effet, les bandes I.R. dues à l'air (H_2O, CO_2) sont compensées en réalisant sur des faisceaux, référence et échantillon, deux chemins optiques identiques.

Divers chercheurs ont essayé de généraliser cette utilisation de l'appareil en mettant en pratique une méthode d'analyse différentielle pour l'étude des phases adsorbées sur solides. Peu de résultats ont été publiés. La seule référence trouvée à ce sujet est due à LITTLE et Coll. (7) lors d'une étude de l'adsorption des butènes-1 et 2 sur verre Vycor. LITTLE utilise des disques de solide adsorbant de 1 mm d'épaisseur, mais réalise un très faible taux de recouvrement de la surface (θ = 0,001) pour ne pas être géné par le spectre du gaz (pression 0,01 torr). De ce fait la quantité de butène adsorbée sur un disque est faible. Six disques de solide sont donc placés dans la cellule de travail du type COURTOIS-TEICHNER (14). Comme le Vycor absorbe une certaine quantité de rayonnement I.R., les 6 mm d'épaisseur ne laissent passer que peu d'énergie et le spectre de l'espèce adsorbée est difficile à interpréter. LITTLE utilise alors le principe différentiel pour compenser l'absorption I.R. due au Vycor. Il place sur le faisceau de référence une cellule identique à celle de travail et contenant une quantité de Vycor identique à celle mise sur le faisceau échantillon. Le spectre de l'espèce adsorbée est alors nettement amélioré, avec cependant quelques difficultés pour obtenir une ligne 100 % horizontale (figure 8).

Dans notre étude nous essayons de généraliser ce procédé d'analyse, en utilisant un solide non plus "usiné" c'est-à-dire de forme et de dimension facilement reproductible (disque), mais un solide comprimé, la compression étant l'une des principales méthodes de mise en forme des solides divisés pour l'analyse I.R. L'absorption due à la phase gazeuse est d'autre part compensée afin d'observer l'absorption I.R. de l'espèce adsorbée sur le solide sous de fortes pressions, permettant ainsi de travailler avec des taux de recouvrement élevés.

Deux cas d'application ont été étudiés en détail :

- Compensation de l'absorption I.R. par un solide pour la mise en évidence d'une phase gazeuse,

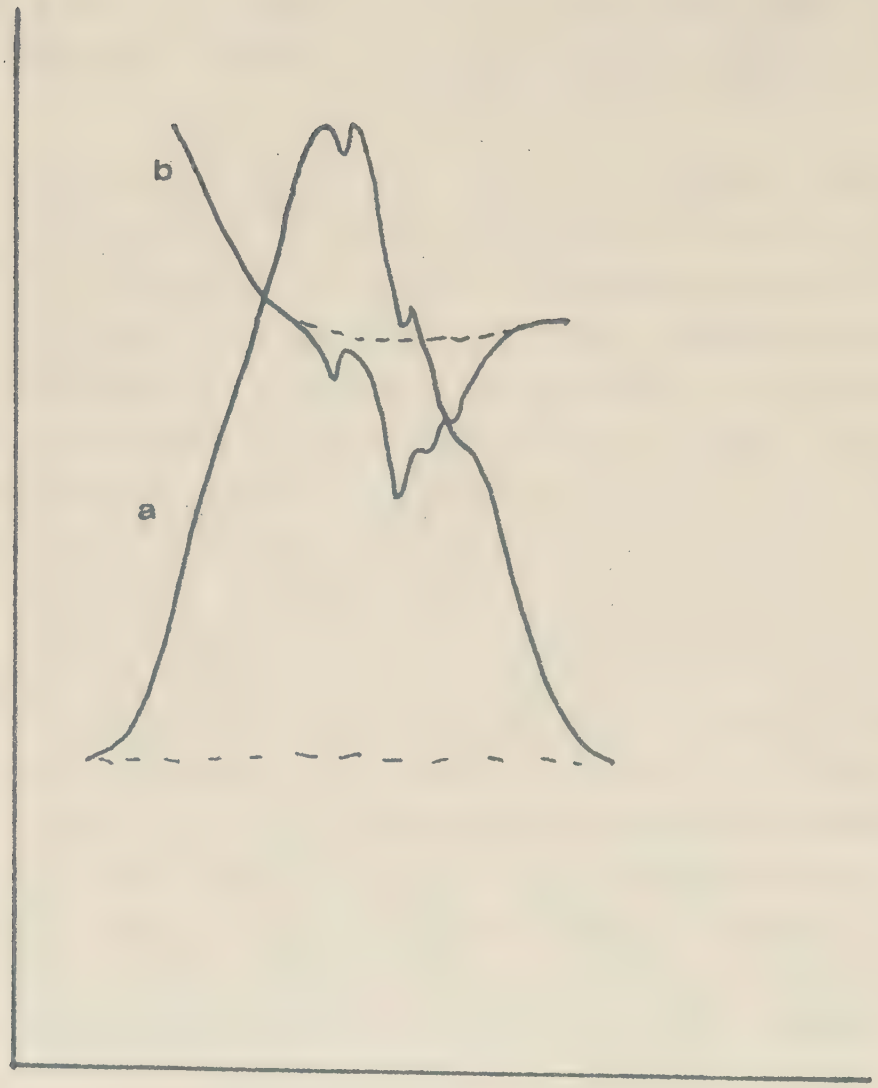


FIGURE 8

Adsorption du butène sur Vycor par LITTLE et al (7)

a) spectre avant compensation

b) spectre après compensation de l'absorption I.R du solide

(taux de recouvrement θ= 0,001 à 0,002 , pression de gaz 0,01 torr)

- compensation simultanée de l'absorption I.R. par un solide et par un gaz pour la mise en évidence de l'espèce adsorbée sur le solide.

III - 2 - MATERIEL UTILISE

III - 2 - 1 - Appareil infrarouge

C'est un spectrophotomètre I.R.4 Beckmann à double monochromateurs, avec des prismes en NaCl et équipé d'un T.A.C. Il permet une étude dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 10 000 cm^{-1} à 680 cm^{-1}, avec une résolution de 1 cm^{-1} à 1 000 cm^{-1}. La source d'infrarouge est un Nernst et le détecteur un thermocouple.

III - 2 - 2 - Solide catalyseur et gaz adsorbé

Le solide choisi est une alumine delta (Degussa P) préparée par la méthode du réacteur à flamme et dont la surface spécifique est de 90 m^2/g. La mise en forme adoptée est le pastillage à l'aide d'une presse de puissance maximale 12 t/cm^2 qui permet la réalisation de pastilles circulaires de 2 cm de diamètre, d'un poids compris entre 60 mg et 30 mg et d'une épaisseur d'environ 1/10 mm, pour une pression de 4 t/cm^2. La compression diminue peu la surface spécifique de l'alumine (80 m^2/g), mais crée un système de pores de rayon moyen égal à 65 Å. Le gaz utilisé est le butène-1 fourni par la Société L'Air Liquide, pur à 99 %.

Afin de réaliser une analyse différentielle il faut confectionner deux pastilles de solide identiques. Ceci est généralement difficilement réalisable. En pratique, il suffit qu'elles soient de masses relativement voisines (à 1 mg près), mais comprimées sous la même pression. En effet, la position des porte-échantillons sur les faisceaux peut être corrigée afin que sur les deux faisceaux, la même quantité de solide soit soumise au rayonnement infrarouge. Il est tout d'abord possible de remonter les pastilles par l'intermédiaire du tambour T (figure 3). Ce procédé a un inconvénient. Les porte-échantillons sont en quartz qui absorbe les radiations I.R.. Aussi la remontée des pastilles dans les porte-échantillons, peu placer une partie de ceux-ci sur les faisceaux I.R. et perturber ainsi les spectres étudiés. Ce déplacement ne sera pas utilisé dans ce travail.

Le deuxième mouvement permis est un déplacement latéral des pastilles sur les faisceaux par l'intermédiaire du guide fil G (figure 9). Les pastilles réalisées d'épaisseur non entièrement uniforme pour toute la section, ont un diamètre de 2 cm et les faisceaux une largeur d'environ 1 cm. Il est possible d'égaliser la quantité du solide soumise au rayonnement sur les deux faisceaux en déplaçant latéralement les pastilles sans que le quartz ne perturbe les spectres étudiés.

Ce réglage qui doit conduire à une égalité d'absorption sur les deux faisceaux donne une nouvelle ligne 100 % qui est appelé ligne 100 % du solide. Cette égalité est obtenue de la manière suivante. Les pastilles du solide étant placées sur les faisceaux, un spectre est enregistré. Il est alors possible de déterminer quel est le faisceau qui irradie la plus grande quantité du solide. En effet, si c'est le faisceau échantillon, un spectre normal du solide est observé, si c'est le faisceau de référence le spectre du solide est obtenu à l'envers. Il suffit alors de déplacer les pastilles jusqu'à l'obtention d'un spectre horizontal qui fournit la ligne 100 % du solide. Le réglage est considéré comme satisfaisant, lorsque pour un domaine de longueur d'onde de 1 μ, l'écart entre le maximum de la ligne 100 % du solide et son minimum est inférieur ou égal à 1 % d'absorption. La facilité de ce réglage dépend en grande partie de la similitude des pastilles de solide.

III - 3 - COMPENSATION DE L'ABSORPTION DU RAYONNEMENT I.R. PAR UN SOLIDE POUR LA MISE EN EVIDENCE DU SPECTRE D'ABSORPTION DU AU GAZ

Cette manipulation, sans grand intérêt du point de vue des résultats relatifs aux espèces adsorbées, montre cependant les possibilités de la méthode mise au point. Il est recherché ici à faire apparaître le spectre du butène-1 gazeux introduit dans une cellule qui contient une pastille d'alumine absorbant fortement dans l'infrarouge.

III - 3 - 1 - Spectre du butène-1 gazeux

10 torr de butène-1 gazeux sont introduits dans une cellule vide et le spectre d'absorption I.R. est enregistré. Dans les meilleures conditions

FIGURE 9

Bande caractéristique du butène-1

d'enregistrement, en utilisant un agrandissement du spectre, les bandes caractéristiques suivantes sont obtenues :

- 3090 cm^{-1} : groupe $=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$

- 2970 cm^{-1} et épaulement à 2 900 cm^{-1} : groupes $-CH_2-$ et $-CH_3$

La bande d'absorption caractéristique du butène est donc surtout la bande à 3 090 cm^{-1} du groupe $=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$. L'étude du gaz adsorbé repose donc un grande partie sur le comportement de cette bande (figure 9).

III - 3 - 2 - Spectre de l'alumine

L'alumine présente dans la région spectrale qui est mise en jeu, entre 2 000 cm^{-1} et 5 000 cm^{-1}, une large bande très intense de 2 500 à 4 000 cm^{-1} (figure 10, spectre 1).

III - 3 - 3 - Spectre du butène gazeux en présence d'alumine

10 torr de butène-1 sont introduits dans une cellule contenant une pastille d'alumine delta. Par la méthode d'enregistrement en double faisceaux la présence du gaz (figure 10, spectre 4) se traduit par un épaulement sur la bande des OH de l'alumine mais qui ne caracrérise pas le butène-1 gazeux (figure 9).

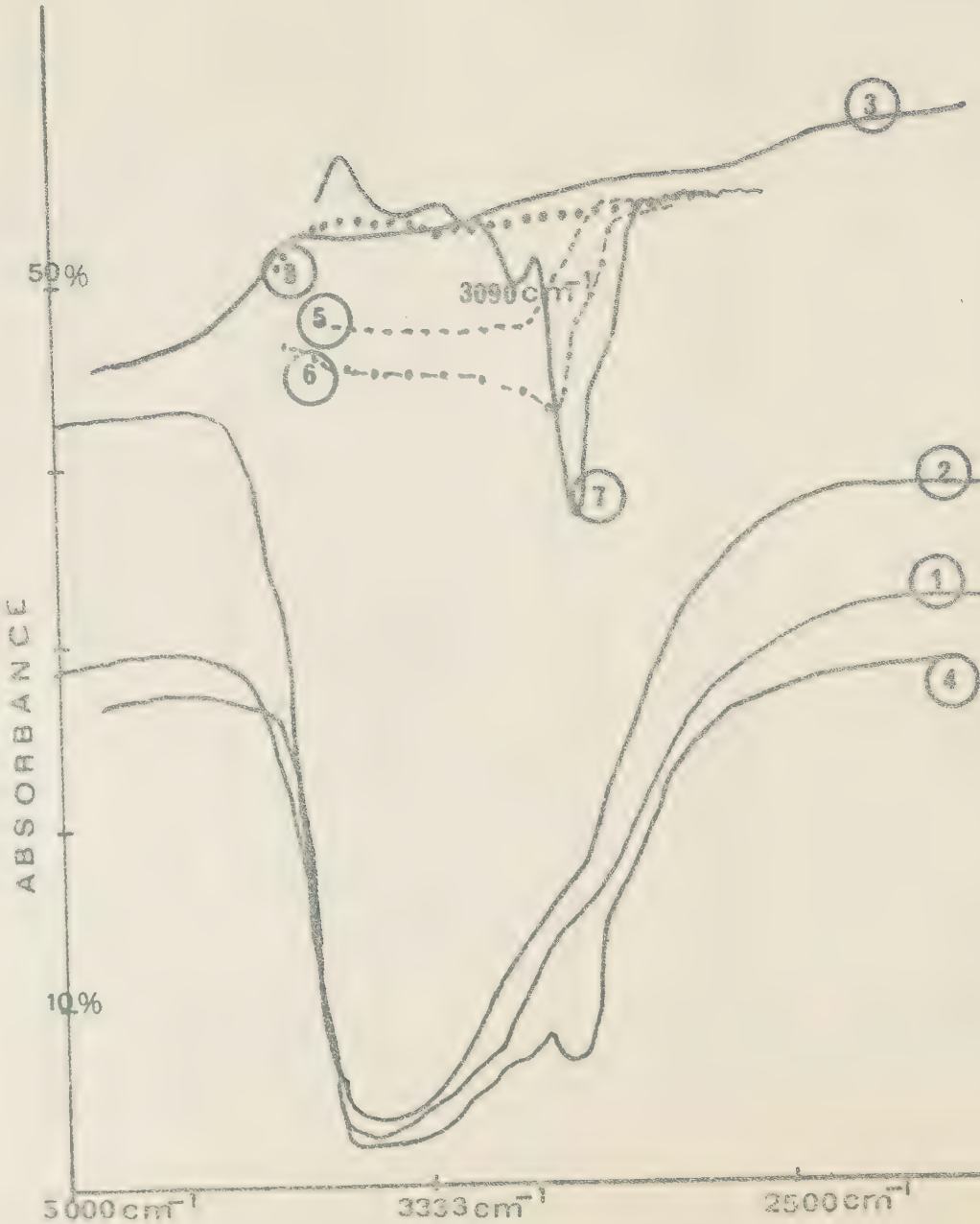
III - 3 - 4 - Spectre différentiel (figure 10)

Deux pastilles d'alumine sensiblement identiques (masse 53 mg et 50 mg) comprimées sous la même pression (4 t/cm^2) donnent en double faisceaux deux spectres semblables (figure 10, spectres 1 et 2). Placées l'une sur le faisceau échantillon, l'autre sur le faisceau de référence, elles fournissent, après réglage, la ligne 100 % du solide pratiquement horizontale (spectre 3). Sans modifier les conditions d'enregistrement, 10 torr de butène-1 sont introduits dans la cellule échantillon. Un spectre est alors enregistré (5), peu significatif. Si le temps de réponse est diminué le spectre (6) est obtenu. Enfin, en utilisant le T.A.C. par son contrôle automatique de l'ouverture des fentes, le spectre (7) est enregistré qui, cette fois, met bien en évidence la présence dans la cellule du butène-1, détecté notamment par la bande à 3090 cm^{-1}. Un agrandissement a été réalisé

SEL: 2 STD
TEMPS : 8
VITESSE: 1

FIGURE 10

Analyse différentielle



double faisceaux
- 1 : pastille d'alumine 53 mg
- 2 : pastille d'alumine 50 mg
- 4 : pastille d'alumine plus 10 torr de butène-1

méthode différentielle
- 3 : ligne 100% du solide
- 5, 6, 7, 8 alumine plus butène-1
- 5 : sans contrôle automatique des fentes, dans les mêmes conditions d'enregistrement
- 6 : temps de réponse 2
- 7 : avec contrôle automatique des fentes
- 8 : après remise sous vide

montrant la similitude totale du spectre avec celui du gaz seul (figure 9). Une remise sous vide donne le spectre (8). Le butène-1 ne s'adsorbe donc pas irréversiblement sur l'alumine delta non traitée au préalable, ce qui confirme les résultats déjà obtenus dans de nombreux travaux.

III - 3 - 5 - Conclusion

Les expériences précédentes ont montré qu'il est possible, par l'analyse différentielle, d'obtenir des spectres d'absorption I.R., du au gaz, interprétables dans des conditions ou l'analyse conventionnelle en double faisceau est défaillante. Dans cette série de manipulations des conditions de travail très difficiles ont été choisies. En particulier, le solide absorbe fortement dans l'infrarouge (80 %) dans la région étudiée, ce qui sera exceptionnel dans la suite de ce travail. De plus, les masses des deux pastilles d'alumine réalisées sont assez différentes (à 3 mg près). Ceci a été réalisé volontairement afin de montrer que malgré cette dissymétrie une bonne ligne 100 % peut être obtenue.

III - 4 - COMPENSATION SIMULTANEE DE L'ABSORPTION I.R. PAR UN SOLIDE ET PAR UN GAZ POUR LA MISE EN EVIDENCE D'UNE ESPECE ADSORBEE

Dans cette manipulation il est tenté de faire apparaître le spectre d'une espèce adsorbée en compensant à la fois les absorptions I.R. dues au gaz et au solide.

Deux pastilles d'alumine sensiblement identiques(masse 50 mg) sont traitées au préalable, l'une dans la cellule échantillon, l'autre dans celle de référence à solide, sous vide à hautes températures (à partir de 300°C). Le butène-1 est introduit à température ambiante dans la cellule échantillon et dans celle de référence à gaz. Le spectre de l'espèce adsorbée est alors observé.

III - 4 - 1 - Etalonnage des cellules "échantillon" et de référence à "gaz"

Pour compenser l'absorption I.R. due au gaz il faut que les cellules "échantillon"et de référence à "gaz" soient identiques et en

particulier elles doivent avoir la même longueur. En fait, pour des raisons techniques, la cellule échantillon est plus grande que celle à gaz. Ceci est dû au fait que les espaces référence et échantillon du spectrophotomètre, d'une longueur de 15 cm, ne permettent pas de placer sur le faisceau référence les deux cellules, telles que celle de référence à gaz soit de même longueur que la cellule échantillon (13,5 cm) et que celle de référence à solide occupe l'espace restant. La cellule à solide ne peut pas avoir une longueur plus petite que 3 cm, fenêtres de CaF_2 comprises, et donc la cellule à gaz est plus petite que la cellule échantillon.

Il est cependant possible d'avoir une même quantité de gaz sur les deux faisceaux grâce à un étalonnage préalable. Une certaine quantité de butène-1 est introduite dans la cellule échantillon qui est ensuite isolée de la rampe à gaz. Une augmentation de la pression dans la cellule à gaz permet l'obtention d'une ligne 100 % horizontale, qui est appelé ligne 100 % du gaz. Cet étalonnage ayant un rôle essentiel pour la validité des résultats fournis par la méthode préconisée, un grand soin doit y être apporté. Pour cela, il convient d'employer les possibilitées d'agrandissement des spectres afin de dilater la ligne 100 % jusqu'à obtention d'un écart inférieur à 1 % entre les maximums et les minimums de cette ligne. Diverses pressions de gaz sont introduites dans les deux cellules, échantillon et à gaz, conduisant à la courbe d'étalonnage (figure 11) qui indique les pressions de butène-1 nécessaires dans la cellule à gaz, compte tenu des pressions de ce gaz dans la cellule échantillon, pour que la ligne 100 % du gaz présente un écart entre ses extremums inférieur à 1 %.

III - 4 - 2 - Mise en évidence de l'espèce adsorbée

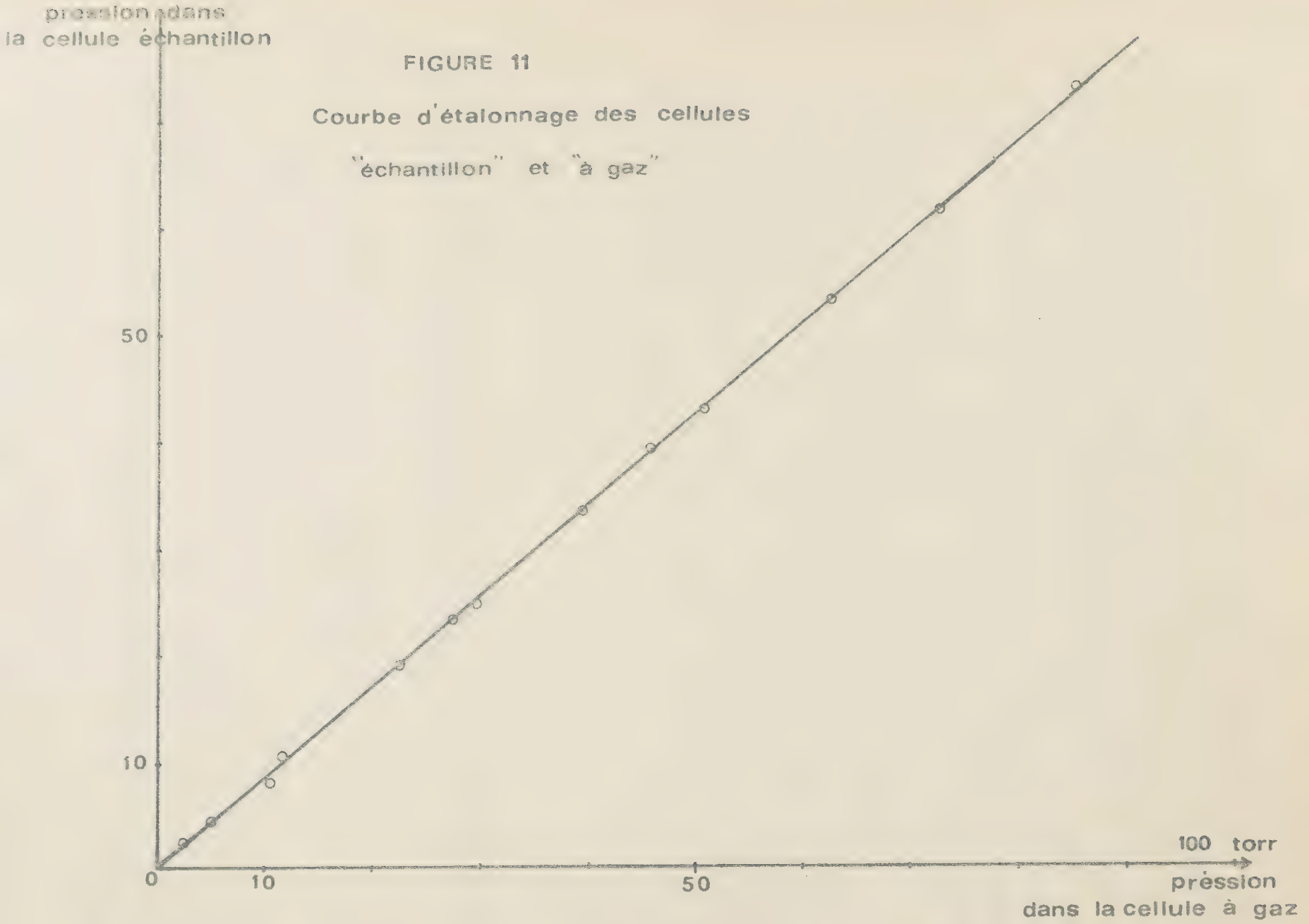
L'adsorption du butène-1 à température ambiante est étudiée dans cette série de manipulations, sur l'alumine delta traitée au préalable à 300°C sous un vide de 10^{-5} torr. Cette température est choisie arbitrairement, mais dans le chapitre suivant il est réalisé une étude systématique de l'évolution de la phase adsorbée en fonction de la température de traitement préalable sous vide de l'alumine delta.

Deux pastilles, d'alumine delta, de masses voisines, sont traitées dans les manchons de quartz, sous un vide de 10^{-5} torr, à une température de 300°C, par l'intermédiaire des fours extérieurs. La pastille échantillon, après refroidissement, est descendue dans la tête de cellule et un spectre en double faisceaux est enregistré (figure 12, spectre 1) qui permet

FIGURE 11

Courbe d'étalonnage des cellules

"échantillon" et "à gaz"



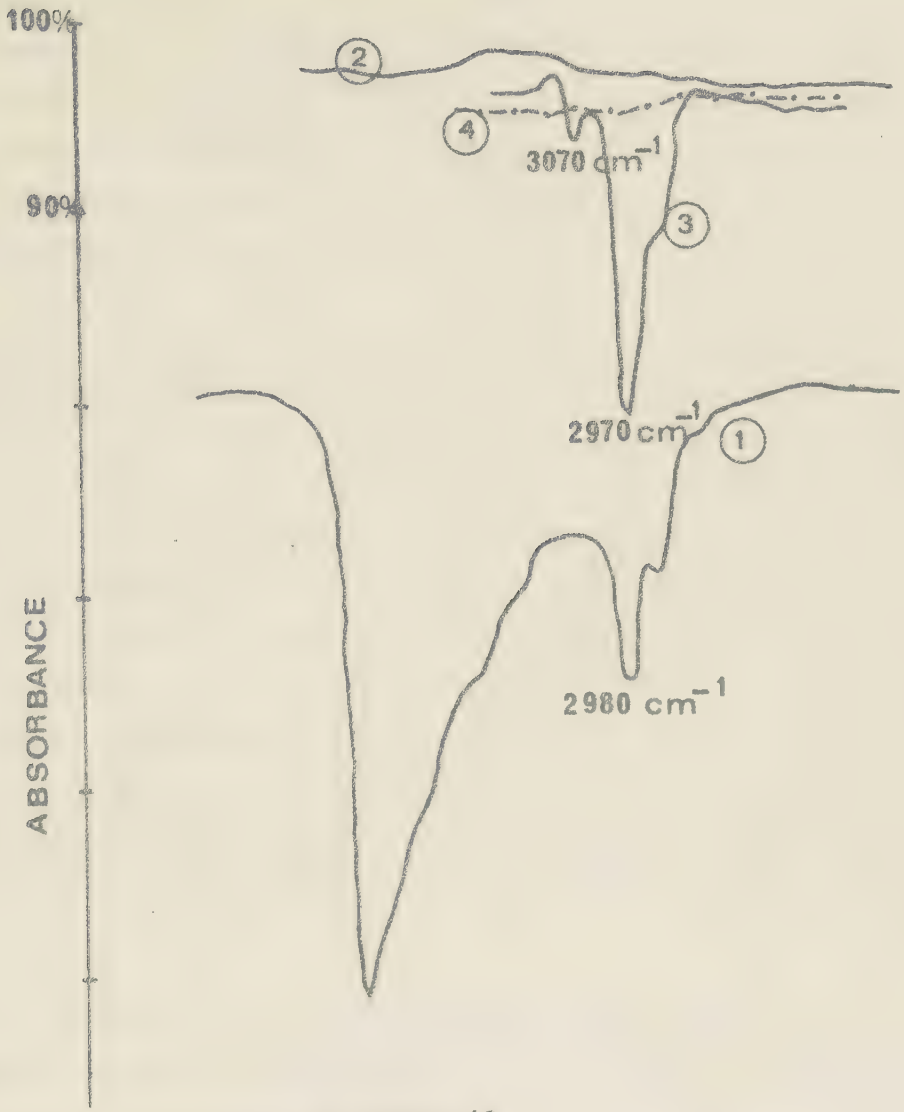


FIGURE 12

Spectre différentiel de l'adsorption du butène-1 sur l'alumine delta traitée à 300°C sous vide

1) alumine delta traitée à 300°C sous 10^{-5} torr

2) ligne 100% de l'alumine

3) spectre de la phase adsorbée

4) ligne 100% du gaz

d'observer l'évolution du spectre de l'alumine par rapport à celui de l'alumine non traitée thermiquement (figure 10). Il apparaît notamment ici une bande d'absorption vers 2980 cm^{-1} qui risque de se superposer, dans cette région, aux bandes de l'espèce adsorbée (voir plus loin). Seule la méthode différentielle, en compensant l'absorption I.R. du solide adsorbant, permet d'éviter l'apparition de telles bandes. La pastille d'alumine de référence est amenée également dans la tête de la cellule à solide et un réglage de la ligne 100 % du solide est effectué grâce au guide fil situé dans les systèmes de remonté des porte-échantillons (figure 12, spectre 2).

Le butène-1, sous 11,5 torr, est alors introduit dans la cellule échantillon et un spectre est enregistré. Il indique la présence du gaz dans la cellule en particulier grâce à la bande du groupe $=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ à 3090 cm^{-1}. D'après la courbe d'étalonnage de la figure 11, 13,8 torr de butène-1 sont mis dans la cellule à gaz. Un spectre est enregistré (figure 12, spectre 3) qui traduit la différence existant entre les deux faisceaux, c'est-à-dire la présence de la phase adsorbée. Une remise sous vide est alors faite qui permet de retrouver la ligne 100 % du solide (figure 12, spectre 2). L'adsorption du butène est donc réversible. Après enregistrement du spectre de la phase adsorbée les deux pastilles d'alumine sont retirées des faisceaux afin de vérifier que la compensation de la phase gazeuse est bien réalisée et qu'aucune perturbation n'est apportée au spectre étudié (figure 12, spectre 4).

Un agrandissement du spectre dû à la phase adsorbée a été effectué (figure 13, spectre 1) et il a été comparé à celui du butène-1 gazeux (figure 13, spectre 2). Les mêmes bandes sont observées mais légèrement déplacées, notamment :

Butène-1	3090 cm^{-1}	$=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	Butène-1 adsorbé	3070 cm^{-1}	$=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$
Gaz	2970 cm^{-1}	$-CH_3$		2955 cm^{-1}	$-CH_3$

L'espèce adsorbée réversiblement ainsi mise en évidence présente un spectre semblable à celui du gaz. Elle traduit probablement l'adsorption physique du butène-1 à température ambiante par l'alumine chauffée au préalable sous vide à 300°C.

Cette adsorption a été observée sous différentes pressions de gaz jusqu'à environ 100 torr en utilisant le T.A.C. Au-dessus de cette

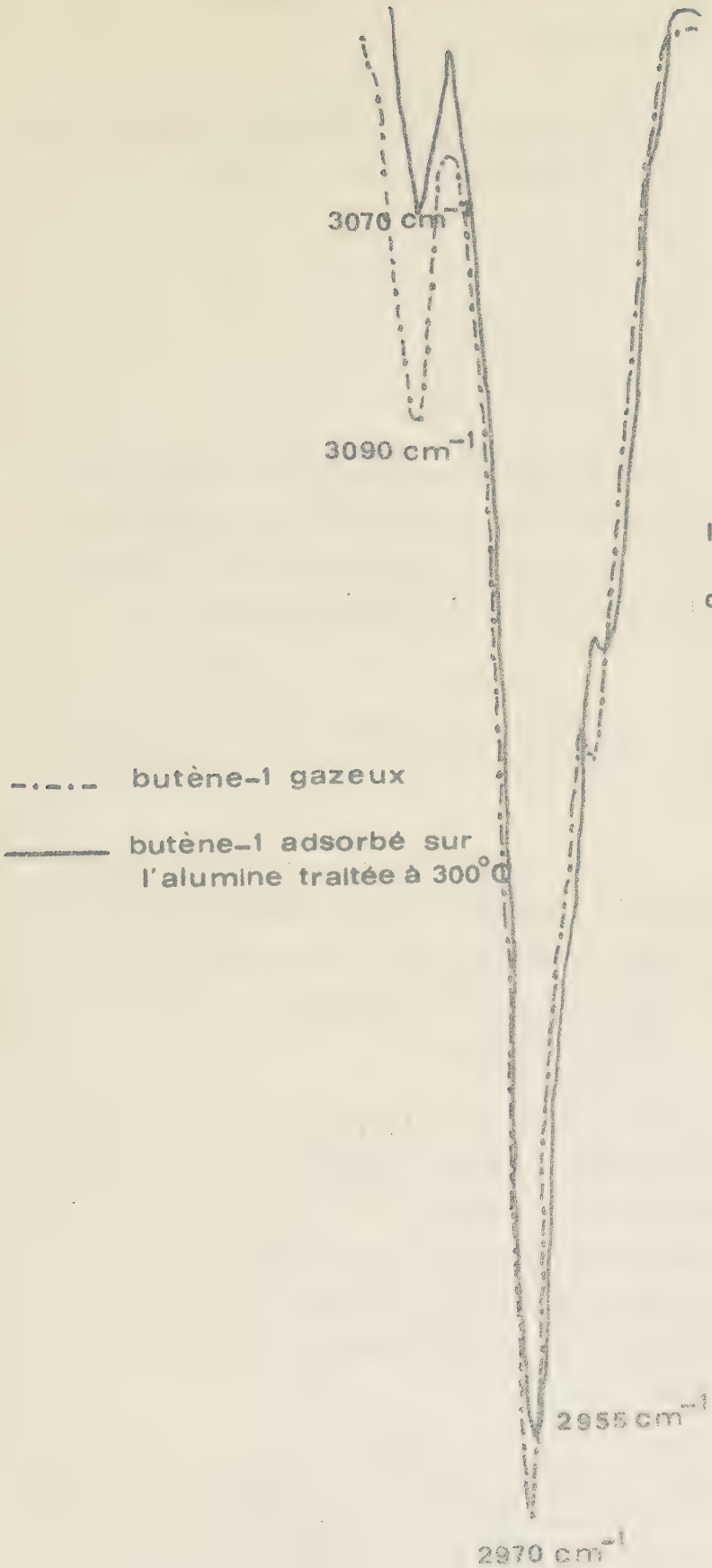


FIGURE 13

Comparaison du spectre de la phase adsorbée et de celui du gaz

pression, une quantité insuffisante d'énergie parvient au détecteur et les spectres deviennent difficiles à interpréter.

Le spectre de cette phase physisorbée est conforme à celui obtenu par LITTLE et Coll (7) avec des taux de recouvrement très faibles.

III - 5 - CONCLUSION

La méthode d'analyse différentielle, malgré quelques impératifs techniques qu'il faut réaliser en particulier la nécessité de confectionner des pastilles de masses identiques et de tracer d'une manière très rigoureuse une courbe d'étalonnage des cellules échantillon et à gaz, semble être applicable.

Pour l'étude des phases adsorbées réversiblement, deux possibilités étaient offertes jusqu'ici :

a) Soit l'emploi d'une seule cellule échantillon de très faible dimension. Les températures de travail permises sont alors généralement limitées à 250°C et les spectres étudiés peuvent être perturbés par des impuretés hydrocarbonées contenues dans le solide adsorbant. Ce cas se présente dans l'étude précédente (figure 12, spectre 1).

b) Soit l'utilisation de la méthode de LITTLE qui consiste, dans le cas où les dimensions et l'homogénéité du solide adsorbant peuvent être particulièrement bien reproductibles (cas du Vycor), à compenser l'absorption I.R. du solide et à utiliser de très faibles recouvrements de la surface (faibles pressions de gaz dans la cellule, de l'ordre de 0,01 torr). Cette condition expérimentale permet de ne pas perturber le spectre de l'espèce absorbée par celui du gaz.

La méthode mise au point fournie des résultats très satisfaisants en permettant des conditions d'études plus souples. En particulier, le solide adsorbant peut présenter des bandes d'absorption I.R. (dues par exemple à des impuretés) et les pressions du gaz à adsorber peuvent atteindre 100 à 200 torr, suivant le coefficient d'extinction du gaz employé, sans que le spectre de l'espèce adsorbée étudiée ne soit perturbé.

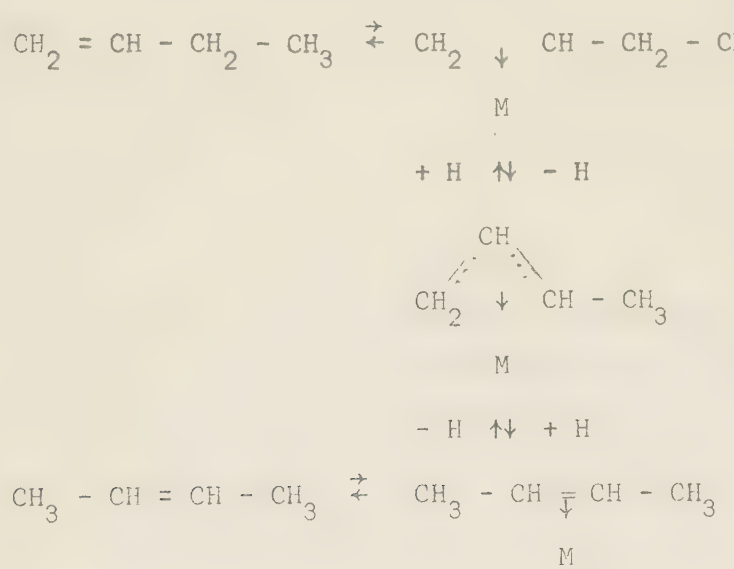
CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DU BUTENE-1 ET DES BUTENES-2 SUR L'ALUMINE

IV - 1 - INTRODUCTION

L'isomérisation des butenes étant souvent choisie comme test catalytique, elle a fait l'objet de nombreuses recherches, relatives au mécanisme réactionnel.

Dans le cas des catalyseurs basiques (par exemple Na dispersé sur Al_2O_3) l'intermédiaire réactionnel généralement admis est un carbanion stabilisé par résonance , qui explique en particulier qu'aucune isomérisation squelettale n'est possible (15, 16). Pour les catalyseurs électroniques (métaux et métaux supportés) un transfert d'électrons de la phase adsorbée au métal a été envisagé. La molécule chimisorbée cède un électron qui est transféré à la couche d du métal de transition et elle se transforme en radical adsorbé. L'hydrogène est parfois nécessaire pour amorcer la réaction (17). Dans ce cas, divers mécanismes ont été proposés (18) impliquant la création d'une liaison métal-hydrogène. En l'absence d'hydrogène l'isomérisation fait probablement intervenir un complexe π allylique (19) :



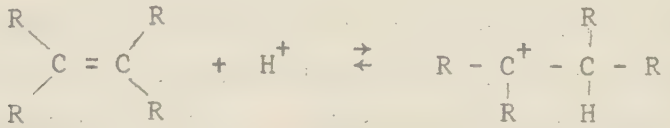
M = site de surface

Dans le cas des catalyseurs acides (alumine et silice-alumine) ce sont les centres acides de la surface qui leur confèrent une activité isomérisante, avec la formation d'ion carbonium comme espèce intermédiaire. Les centres acides peuvent être de deux sortes. Pour HIRSHLER (20) et CHAPMANN (21) les centres actifs seraient les protons de la surface. Pour

OSAKI (22) et SCHWAB (23) aussi bien les centres acides de Brönsted (donneurs de protons) que ceux de Lewis (accepteurs d'électrons) donneraient des carbocations.

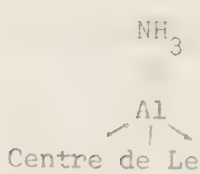
IV - 2 - MODELES D'ADSORPTION DANS LE CAS DES CATALYSEURS ACIDES

La catalyse homogène a montré que les oléfines en milieu acide pouvaient conduire à la formation d'ions carboniums, suivant l'équation :

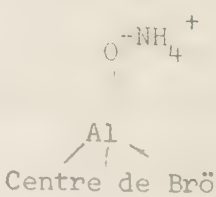


Les carbocations ainsi créés sont plus ou moins stables. Un classement suivant leur stabilité a été obtenu. Les carbocations tertiaires du type $R-\overset{R}{\underset{R}{C}}+$ sont plus stables que les secondaires $R-\overset{R}{\underset{H}{C}}+$ eux-mêmes plus stables que les primaires $R-\overset{H}{\underset{H}{C}}+$. La mise en évidence de ces ions a été obtenue par spectrographie U.V.. En particulier, dans le cas du 1.1.diphényléthylène en solution dans H_2SO_4 une bande caractéristique de $(C_6H_5)-\overset{(C_6H_5)}{\underset{CH_3}{C}}+$ apparaît à $\lambda = 431$ nm (24, 25).

Des mesures d'acidité ont permis de mettre en évidence des centres acides sur des catalyseurs comme SiO_2, Al_2O_3 et les oxydes mixtes SiO_2-Al_2O_3. BENESI (26) et HIRSCHLER (20) ont notamment appliqué la méthode de dosage des acidités utilisée en catalyse homogène, basée sur les indicateurs de HAMMET. D'autre part, des études par absorption infrarouge (27) sur l'adsorption de NH_3 par diverses alumines, ont montré que les centres acides pouvaient se diviser en deux catégories. Certains appelés centres de Lewis se comportent en accepteurs d'électrons, d'autres appelés centres de Brönsted se comportent en donneurs de protons. Chaque type de centre acide conduit à une espèce adsorbée de NH_3 particulière :



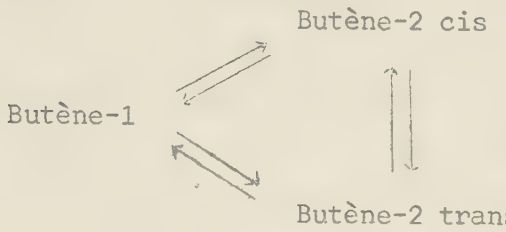
Centre de Lewis



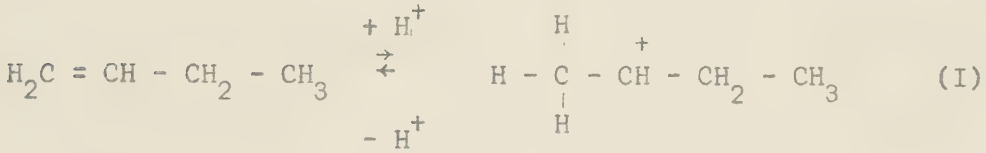
Centre de Brönsted

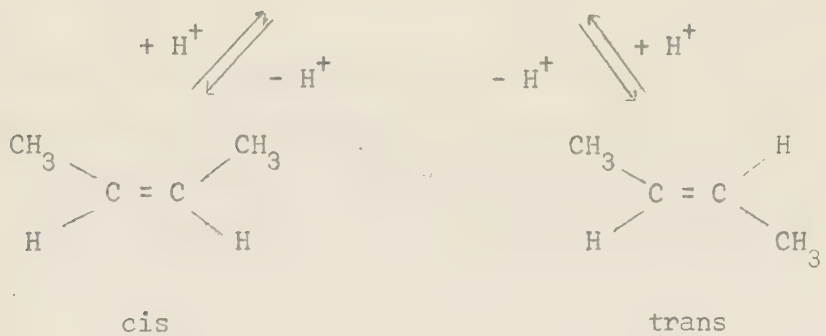
Les espèces NH_3 et NH_4^+ sont aisément différenciées par leur spectre d'absorption I.R. Une autre méthode de dosage spécifique des centres de Lewis a été proposée par TRAMBOUZE à l'aide du dioxane et de l'acétate d'éthyle (28).

En présence de catalyseurs acides, l'isomérisation des oléfines peut être obtenue, notamment avec les n-butènes, sur Al_2O_3 à 230°C (29) et sur SiO_2-Al_2O_3 entre 50°C et 150°C (30, 31). Le mécanisme global, généralement admis, est une interconversion des trois isomères (15, 29) :



Par extension des résultats obtenus en catalyse homogène les étapes intermédiaires seraient (32)





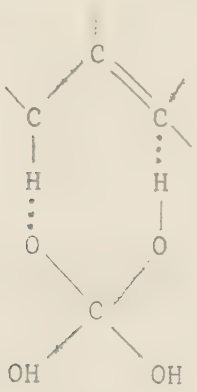
avec la même possibilité d'obtenir à partir du carbonium I du butène cis ou trans.

Cet ion carbonium saturé n'a pas toujours donné entièrement satisfaction dans le cas de la catalyse hétérogène. La principale objection est que bien souvent l'isomère cis est favorisé tant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Ceci a conduit à s'interroger sur la nature exacte du carbocation qui pourrait être autre que l'espèce saturée I. Les résultats publiés à ce sujet sont souvent contradictoires.

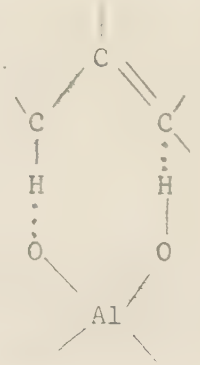
WEBB (9) en utilisant le 1.1.diphenyléthylène sur SiO_2 - Al_2O_3 observe une coloration jaune et une bande d'absorption U.V. à 430 nm, identique à celle trouvée dans l'acide sulfurique. Il admet comme intermédiaire l'ion carbonium saturé proposé dans la catalyse homogène, du type :

$$(C_6H_5)_2\ C = CH_2 \quad \underset{-\ H^+}{\overset{+\ H^+}{\rightleftarrows}} \quad (C_6H_5)_2\ C^+ - CH_3$$

TURKEVICH et SMITH (33) ont proposé un intermédiaire cyclique, commun aux réactions en catalyse homogène et hétérogène. Ainsi avec l'acide phosphorique ou avec l'alumine l'étape déterminant l'isomérisation serait :



Catalyse homogène



Catalyse hétérogène

Ce schéma explique que l'isomère cis est favorisé, mais il interdit le passage cis-trans qui est en fait observé.

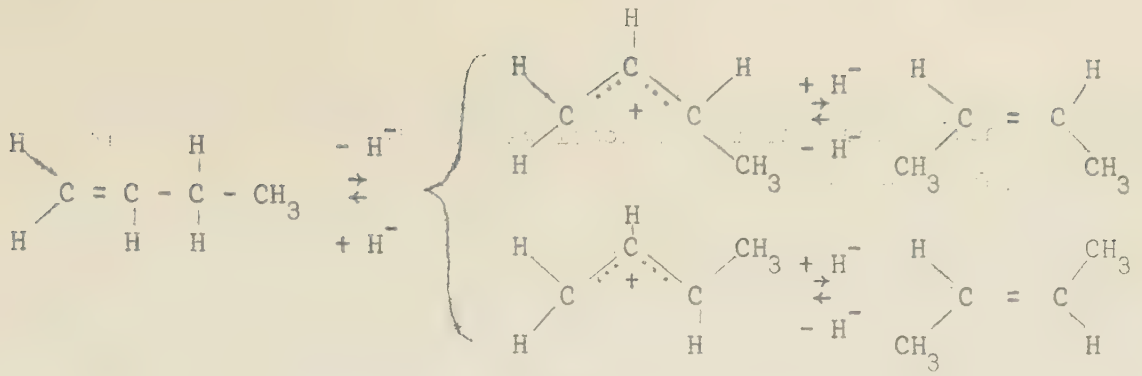
D'autres auteurs (34) ont remarqué que le spectre U.V. des diènes dans l'acide sulfurique était semblable à celui des oléfines adsorbées sur un gel mixte de silice-alumine, avec un même pic d'absorption à 300 nm, ce qui suppose un ion carbonium insaturé de la forme :

diène dans l'acide sulfurique : $CH_2 = CH - \underset{\underset{H}{|}}{C} = CH_2 \quad \underset{-\ H^+}{\overset{+\ H^+}{\rightleftarrows}} \quad CH_2 = CH - \underset{\underset{H}{|}}{C^+} - CH_3$

oléfine sur silice-alumine

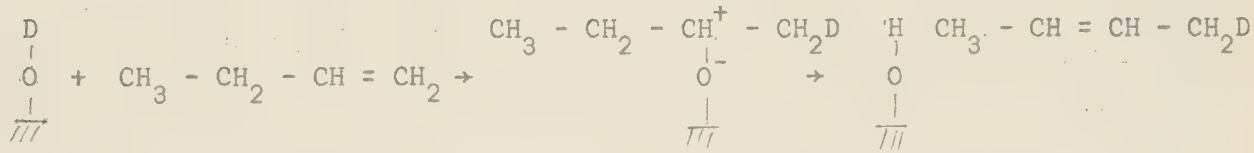
$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad C = CH - CH_2 - CH_3 \\ \diagup \\ H \end{matrix} \quad \underset{-\ H^-}{\overset{+\ H^-}{\rightleftarrows}} \quad \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad C = CH - CH^+ - CH_3 \\ \diagup \\ H \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad C^+ - CH = CH - CH_3 \\ \diagup \\ H \end{matrix}$$

Le mécanisme de l'isomérisation sur un catalyseur acide serait alors :



Mais là également une interconversion directe cis-trans n'est pas possible.

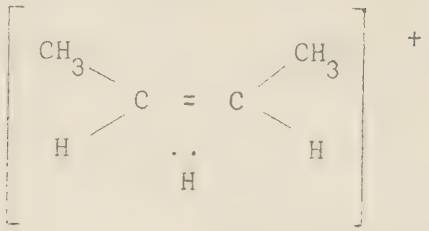
L'analyse par absorption infrarouge a été très utilisée pour éclaircir ce problème mais avec des résultats parfois contradictoires. PERI (8) à étudié l'adsorption du butène sur une alumine gamma. En réalisant un échange des groupes OH de l'alumine avec du deutérium, suivi d'une isomérisation du butène-1, il a clairement montré que la bande OD créée initialement sur l'alumine diminue progressivement, du côté des faibles nombres d'onde, au cours de la réaction, tandis qu'apparaît une bande OH. Ceci semble traduire le mécanisme :



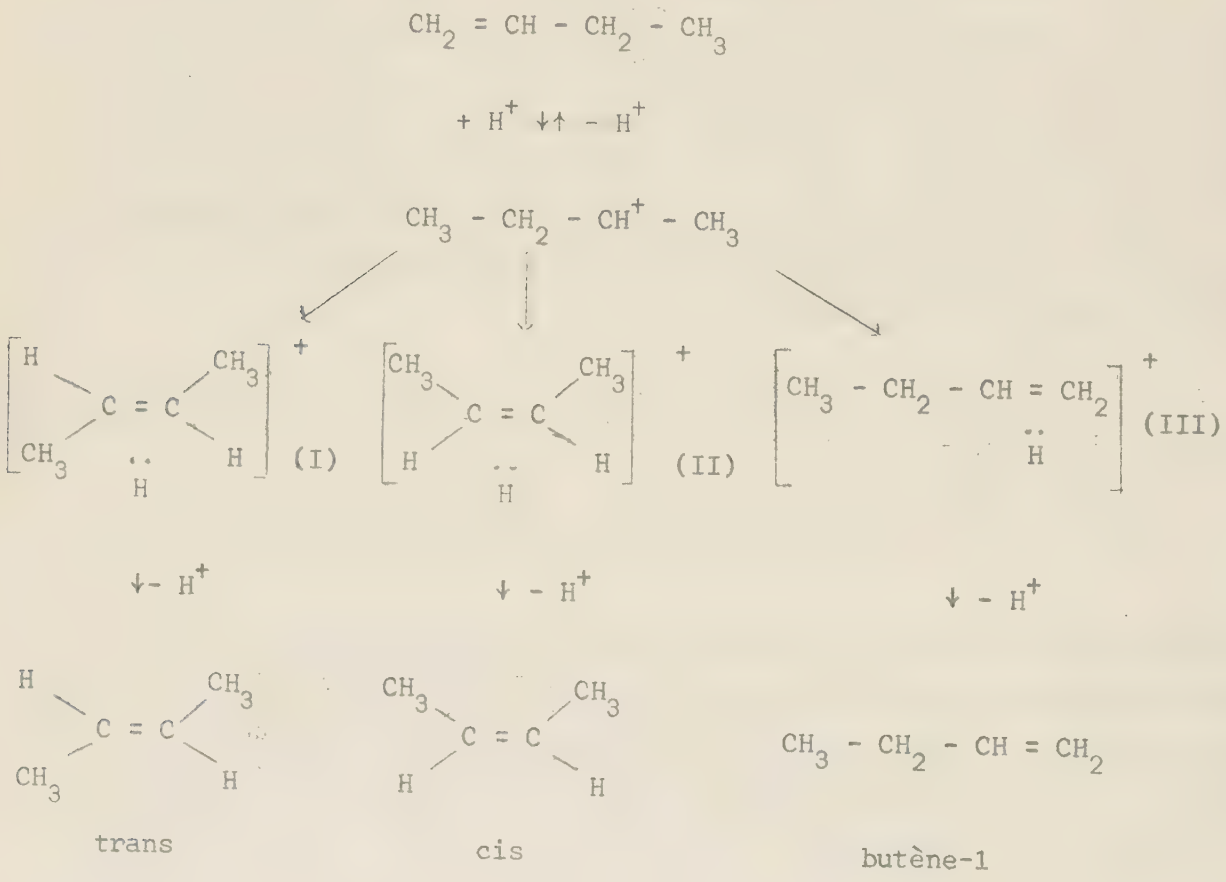
qui serait en faveur de la formation sur la surface du solide d'un ion carbonium saturé. En étudiant le spectre du butène-1 adsorbé PERI observe un spectre voisin de celui du butène-2 trans gazeux et notamment une bande à 3025 cm^{-1}. Ce fait semble en contradiction avec le résultat précédent car il indique non plus une espèce saturée mais insaturée.

LITTLE (7) étudiant l'adsorption des butènes-1 et 2 sur du Vycor met en évidence un spectre de l'espèce adsorbée voisin du butène-2 cis et en particulier une bande à 3014 cm^{-1}. Ce résultat est assez proche de celui de PERI car en raison des conditions de travail les spectres sont difficiles à dépouiller. LITTLE retient surtout le fait que l'espèce adsorbée présente un caractère oléfinique et admet que le butène s'adsorbe sous forme de complexe π, de façon analogue au cas des catalyseurs métalliques. L'isomérisation est supposée débuter par le passage d'un proton de la surface du solide acide à la molécule de butène formant ainsi un ion carbonium qui

s'adsorberait ensuite sous forme d'un complexe π . L'espèce intermédiaire proposée est symbolisée par



qui traduit à la fois le caractère π de l'espèce adsorbée et l'ion carbonium observé. Cette formule également envisagée par HAAG et PINES (15, 35) permet de représenter le mécanisme de l'isomérisation par



La forme II serait plus stable que la forme I afin d'expliquer le fait que certains catalyseurs sont stéréosélectifs vis-à-vis de l'isomère cis, alors que l'isomère trans est favorisé thermodynamiquement.

Dans une série de travaux LEFTIN et HOBSON (36) puis LEFTIN et HERMANA (37) ont remis en cause le principe même d'un carbocation saturé en catalyse homogène sur lequel reposent certaines explications de la catalyse hétérogène. Ils pensent que, pour une oléfine du type R - CH_2 - CH = CH_2 en

solution dans l'acide sulfurique, la véritable équation réactionnelle est

$$R - CH_2 - CH = CH_2 + 4\ H_2SO_4 \rightarrow R - CH^+ - CH = CH_2 + SO_2 + 2\ H_3O^+ + 3\ HSO_4^-$$

Le volume de SO_2 recueilli au cours de la dissolution de l'oléfine dans l'acide répond précisément à cette équation. Le carbonium insaturé $R - CH^+ - CH = CH_2$ serait alors responsable d'un pic d'absorption U.V. à 300 nm.

Ces auteurs utilisent ensuite un catalyseur $SiO_2 - Al_2O_3$ pour l'isomérisation du butène et observent en particulier un pic U.V. également situé à 300 nm. Ils l'attribuent donc à l'ion carbonium $CH_3 - CH^+ - CH = CH_2$ créé selon eux par les sites de Lewis, par enlèvement d'un ion hydrure H^- à l'oléfine.

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + LS \rightarrow CH_3 - CH^+ - CH = CH_2 + H\ LS$$

LS = site Lewis

Cet intermédiaire insaturé expliquerait les résultats expérimentaux obtenus par PERI et par LITTLE concernant l'allure des spectres de la phase adsorbée du butène-1 (présence de bandes I.R. au-dessus de 3 000 cm^{-1}). La formule proposée $CH_3 - CH^+ - CH = CH_2$ est d'ailleurs assez proche de celle proposée par LITTLE $[CH_3 - CH_2 - CH = CH_2]^+$ (H). Cependant WEBB (9) en étudiant l'adsorption de l'isobutène et de l'isobutane sur un support $SiO_2 - Al_2O_3$ remarque une même espèce adsorbée, présentant un caractère saturé . LITTLE (7) a également trouvé par absorption infrarouge une espèce saturée, pour l'isobutène adsorbé sur du Vycor. WEBB en s'appuyant sur cette remarque propose comme mécanisme de l'isomérisation

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 \quad \overset{-H^-}{\underset{+H^-}{\rightleftharpoons}} \quad CH_2^+ - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 \qquad \text{carbonium stable}$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3 \quad \overset{-H^-}{\underset{+H^-}{\rightleftharpoons}} \quad CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+} - CH_3 \qquad \text{carbonium instable}$$

$$\overset{+H^+}{\rightleftharpoons} \quad (-H^+)$$

Il apparaît ainsi, qu'il est difficile de proposer une structure pour l'espèce adsorbée qui puisse rendre compte des divers résultats expérimentaux trouvés. Même la structure R - CH^+ - CH = CH_2 qui tend à être admise ne traduit pas tous les faits et en particulier la disparition de la bande OD en I.R. lors de l'isomérisation du butène-1.

Les résultats fournis par l'analyse infrarouge sur lesquels reposent certaines hypothèses concernant la nature de la phase adsorbée, ont été obtenus par une méthode d'analyse classique en double faisceaux sans compensation du spectre de la phase gazeuse dans tous les cas, et en général, à part le travail de LITTLE (7), sans compensation de l'absorption I.R. du solide adsorbant. Or, il convient de se méfier, comme le signale BOZON-VERDURAZ (38), des bandes I.R. dues aux impuretés hydrocarbonées contenues dans les catalyseurs, même après un traitement à plus de 400°C (voir figure 12) surtout s'il est fait appel à une technique d'agrandissement des spectres. D'autre part, la présence sur le faisceau I.R. du gaz, même en faible quantité, entraîne une perturbation du spectre de la phase adsorbée. Dans ce qui suit, la méthode d'analyse différentielle est appliquée afin d'éliminer ces deux inconvénients (bandes d'absorption I.R. dues au solide et au gaz) et d'examiner si l'amélioration apportée se traduit de manière non équivoque (espèce adsorbée saturée ou non) sur les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du butène-1 sur l'alumine delta.

IV - 3 - MODIFICATION DU SPECTRE D'ABSORPTION I.R. DU BUTENE-1 ADSORBE AVEC LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT PREALABLE SOUS VIDE DE L'ALUMINE

La modification du spectre I.R. de la phase adsorbée après activation sous vide à diverses températures de l'alumine delta est étudiée dans ce paragraphe.

IV - 3 - 1 - Spectres d'absorption I.R. de l'alumine en fonction du traitement thermique sous vide.

La série de spectres obtenus en double faisceaux (figure 14), après traitement de l'alumine sous vide (10^{-5} torr) à des températures croissantes, présente les mêmes caractéristiques que celles déjà décrites dans la littérature (39, 40). Il est observé notamment :

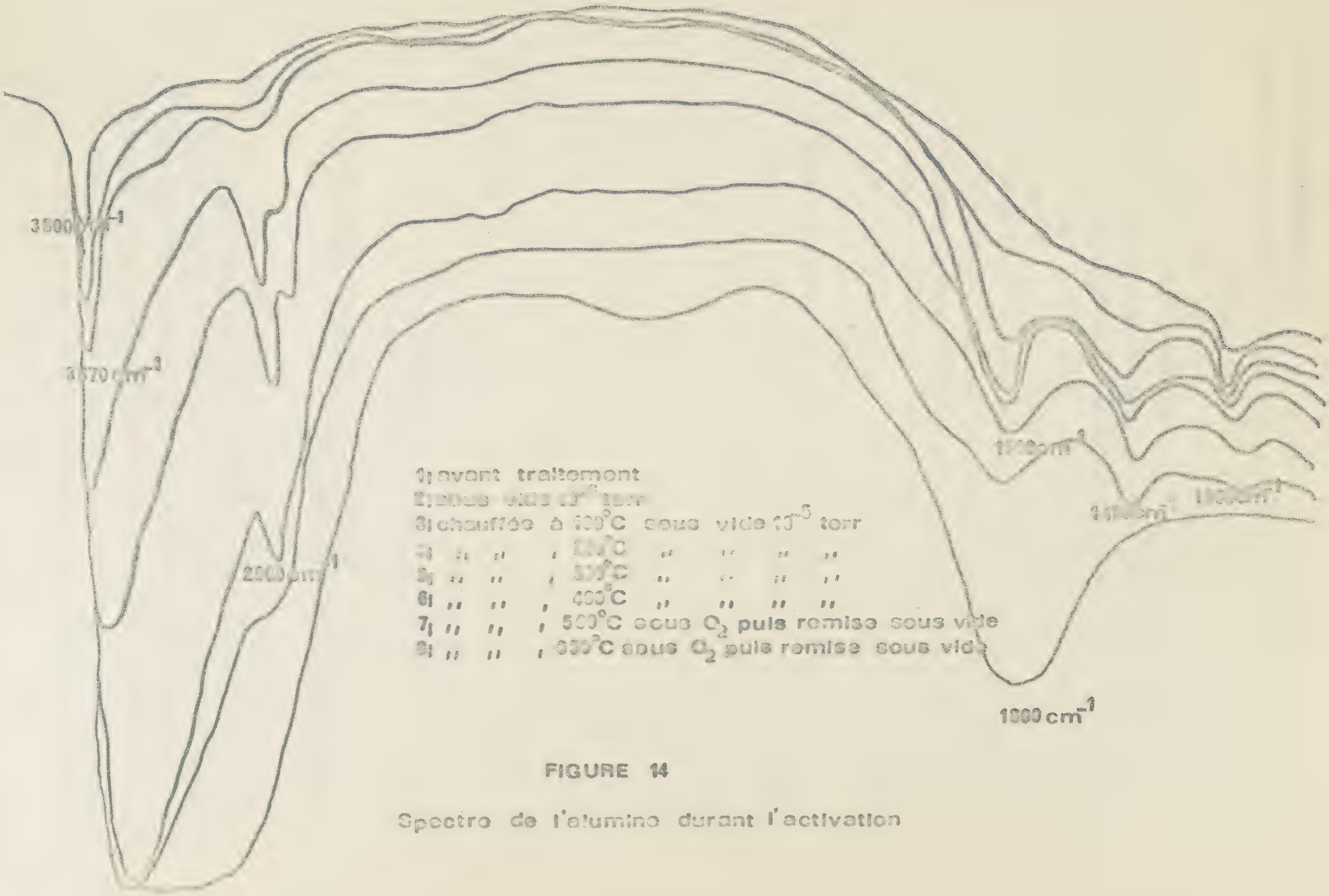


FIGURE 14

Spectre de l'alumine durant l'activation

- Une augmentation de la transmission avec l'augmentation de la température du traitement sous vide jusqu'à 500°C où le spectre se stabilise. Aucune explication de ce phénomène n'a pu être donnée.

- Une diminution des bandes caractéristiques de l'eau et des groupements hydroxyles. Le départ d'eau adsorbée physiquement se traduit par la disparition de la bande située à 1800 cm^{-1} lors du passage de la pression atmosphérique au vide à température ambiante. Le départ d'eau de constitution se traduit par la forte diminution de la bande 3 000 - 3 800 cm^{-1} lors du passage sous vide de 110°C à 220°C. La diminution de cette bande se fait surtout du côté des faibles nombres d'onde, ce qui traduit le fait que ce sont les OH liés entre eux qui partent les premiers. A partir de 500°C la bande des groupes hydroxyles restant se situe à 3 800 cm^{-1} et elle ne diminue que très lentement jusqu'à 650°C.

- La présence d'une bande à 2 900 cm^{-1} due à des impuretés hydrocarbonées , qui disparait à partir de 400°C. Un traitement sous O_2 suivi de l'évacuation du gaz ne laisse subsister qu'un léger épaulement à cet endroit. Il faut remarquer également deux bandes à 1 590 et 1 490 cm^{-1}, déjà signalées (41) et qui sont diversement interprétées. Certains auteurs (42) les attribuent à des vibrations - C - H des impuretés hydrocarbonées , d'autres (39) aux vibrations d'un complexe carbonaté. Il faut remarquer que la disparition de ces bandes se fait simultanément avec celle des bandes à 2 900 cm^{-1} ce qui tendrait à les attribuer à des vibrations - C - H. Une bande à 1 390 cm^{-1} est également observée. Elle s'accroit légèrement avec la température du traitement préalable et se maintient après un traitement sous O_2 à 650°C. Cette bande ne semble donc pas être due aux impuretés hydrocarbonées mais elle n'a pu être identifiée.

IV - 3 - 2 - Adsorption du butène-1 à température ambiante sur l'alumine traitée au préalable sous vide

L'analyse différentielle est appliquée dans cette étude. Deux pastilles de catalyseur sont traitées à la même température dans leur manchon de quartz puis descendues dans les têtes de cellules respectives. A l'aide des guide-fils un réglage de la ligne 100 % du solide est effectué. Une certaine quantité de gaz est alors admise dans la cellule échantillon. La compensation du gaz est ensuite réalisée d'après la courbe d'étalonnage (figure 11). Le spectre de la phase adsorbée est alors enregistré. Afin de

vérifier si la compensation a bien été réalisée, les pastilles sont retirées des faisceaux et la ligne 100 % du gaz est observée.

Le traitement thermique a été poussé jusqu'à 650°C. Au-dessus, le refroidissement des rôdages coniques, reliant le manchon de quartz à la tête de la cellule n'est plus suffisant et l'on note après retour à la température ambiante des traces d'impuretés sur l'alumine, dues aux vapeurs de graisse.

Jusqu'à 400°C l'activation de l'alumine consiste seulement en un traitement sous vide d'environ 10^{-5} torr. Au-delà, la mise sous vide est précédée d'un chauffage sous O_2 (500 torr) pendant 4 heures.

Deux espèces de butène-1 adsorbé ont pu être observées suivant la température d'activation préalable. La première espèce est observée dans le domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à environ 450°C. La deuxième se manifeste après un traitement compris entre 500°C et 650°C. Dans l'intervalle entre ces deux domaines, les deux espèces semblent être présentes simultanément.

IV - 3 - 2 - 1 - Cas d'une activation comprise entre 25°C et 450°C

Dans ce domaine, le spectre de la phase adsorbée observé pour une température d'activation de 420°C (figure 15, spectre I) est le même que celui montré sur la figure 12 (chapitre III) pour une température de traitement sous vide de 300°C. Cette phase, adsorbée de manière réversible, présentant un spectre très proche de celui du butène-1 et notamment la bande à 3 070 cm^{-1}, semble être attribuable à la physisorption du gaz.

IV - 3 - 2 - 2 - Cas d'une activation comprise entre 450°C et 500°C

A partir de 450°C la bande située à 3 070 cm^{-1} (figure 15, spectre 1) caractéristique de la liaison - C - H de $=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, tend à diminuer progressivement (figure 15, spectre 2) pour n'apparaître vers 480°C que sous forme d'épaulement (figure 15, spectre 3) et à 500°C disparaît totalement (figure 15, spectre 4).

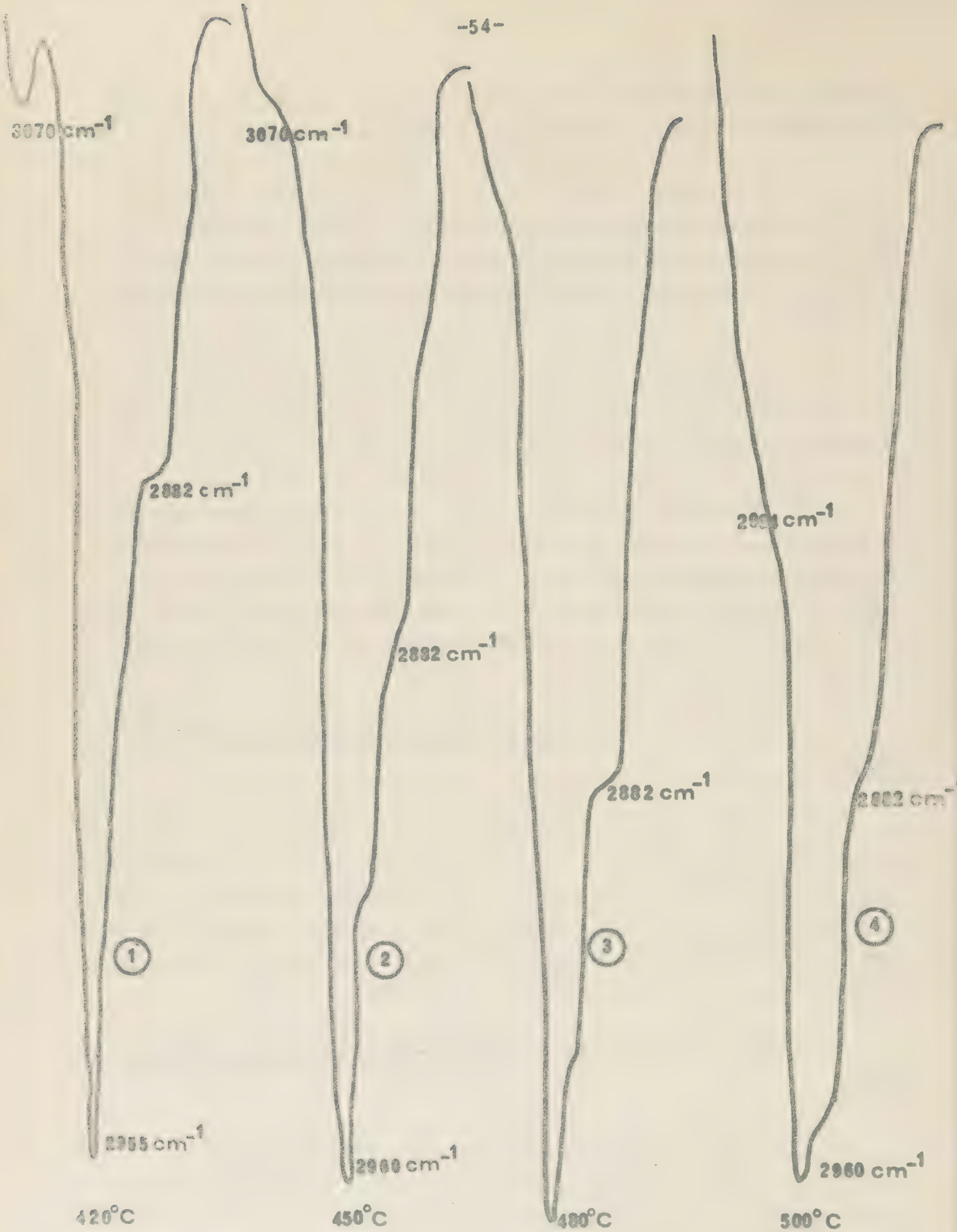


FIGURE 15

Evolution du spectre de l'espèce adsorbée avec la température de traitemen
de l'alumine (adsorption à T=25°C)

IV - 3 - 2 - 3 - Cas d'une activation comprise entre 500°C et 650°C

Le spectre (figure 16) qui n'est pas modifié dans tous ce domaine de températures présente comme caractéristique essentielle la disparition de toutes bandes au-dessus de 3 000 cm^{-1}. Seul subsiste un très léger épaulement à 2 994 cm^{-1}. L'espèce adsorbée ne semble donc pas contenir de liaison - C - H du type $=C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$ et semble par conséquent présenter un caractère saturé. Une remise sous vide à température ambiante entraîne une désorption rapide car le spectre obtenu est celui de la ligne 100 % du solide.

Pour les deux phases adsorbées mises en évidence, il a été tenté de procéder à l'isomérisation du butène-1 par chauffage de l'ensemble pastille de catalyseur-gaz à l'aide du four intérieur directement placé sur le faisceau I.R. Dans le cas de la première espèce, se manifestant lorsque la température de traitement préalable n'excède pas 450°C, aucune isomérisation n'a été observée lors du chauffage jusqu'à environ 180°C. Ce traitement thermique a pour seul effet une diminution du spectre de la phase adsorbée, probablement due à la désorption. Dans le cas de la deuxième espèce obtenue après un traitement préalable de l'alumine à une température comprise entre 500°C et 650°C l'isomérisation a été réalisée pour une température d'environ 70°C. L'espèce adsorbée semble donc être l'intermédiaire de la réaction d'isomérisation. Une étude plus détaillée de cette adsorption a été faite.

IV - 4 - ADSORPTION DES BUTENES-1, 2-CIS ET 2-TRANS SUR L'ALUMINE TRAITEE A 520°C

Les trois gaz ont été introduits successivement et leur phase adsorbée a été étudiée par l'analyse différentielle.

IV - 4 - 1 - Adsorption du butène-1

Le spectre de la phase adsorbée et celui décrit précédemment (figure 17, spectre 1).

FIGURE 16

Spectre de l'espèce adsorbée du butène-1 dans le cas d'une activation sous vide de l'alumine comprise entre 500°C et 650°C

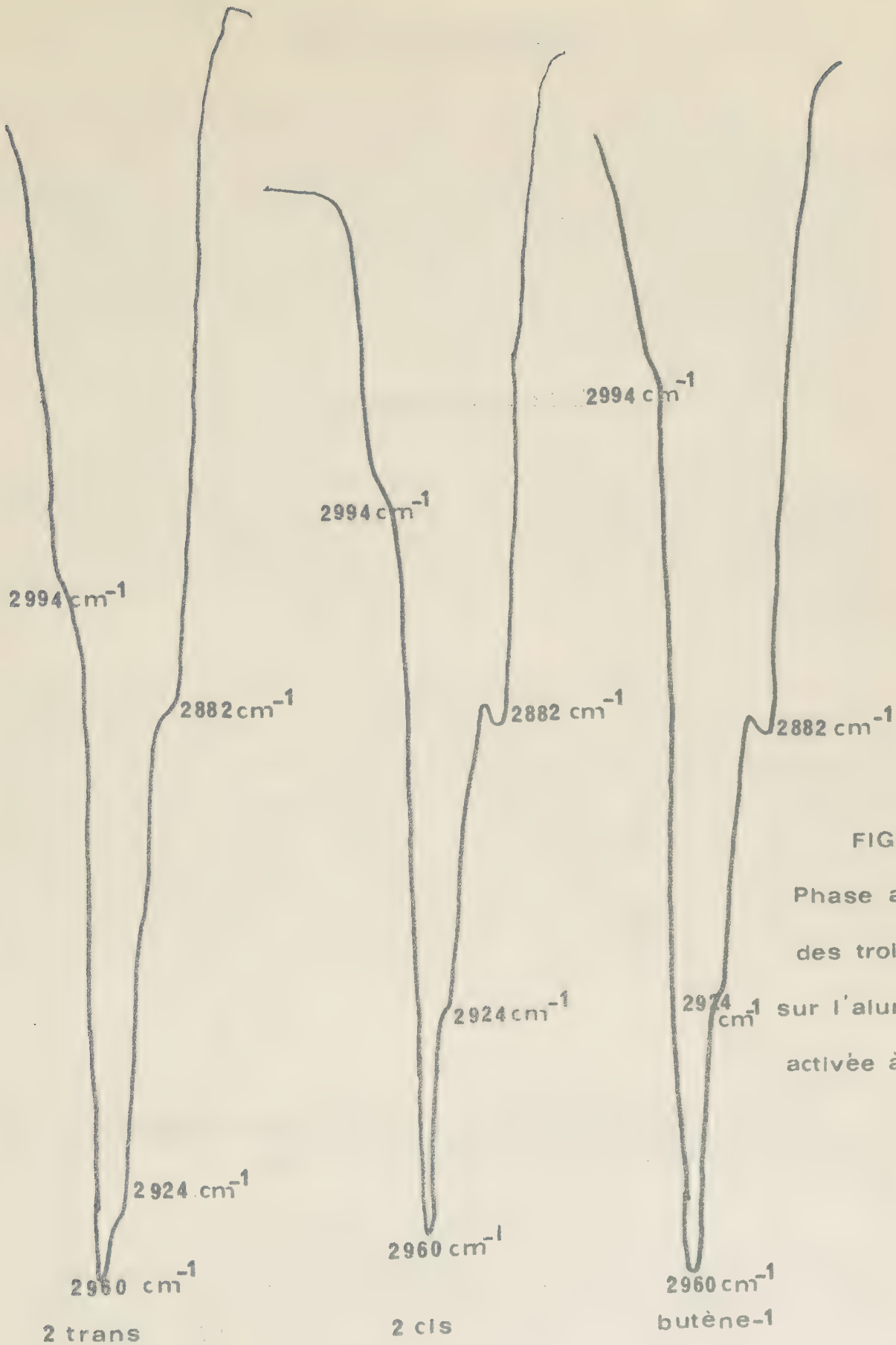


FIGURE 17

Phase adsorbée des trois butènes sur l'alumine delta activée à 520°C

IV - 4 - 2 - Adsorption du butène-2-cis

Pour appliquer l'analyse différentielle un étalonnage des cellules à gaz et à échantillon est nécessaire comme dans le cas du butène-1 (figure 11, chapitre III). La courbe obtenue (figure 18) est la même que celle du butène-1. L'adsorption a été réalisée à température ambiante sous une pression de 10 torr. Le spectre obtenu (figure 17, spectre 2) est identique à celui du butène-1, ce qui semble traduire que les espèces adsorbées sont les mêmes dans les deux cas.

IV - 4 - 3 - Adsorption du butène-2-trans

Ici aussi un étalonnage des cellules est nécessaire. La courbe trouvée est identique aux précédentes (figure 18). L'adsorption a été réalisée à température ambiante sous une pression de 10 torr (figure 17, spectre 3). Le spectre obtenu est identique à celui des espèces adsorbées des butènes-1 et 2-cis.

Il semble donc que quelque soit le gaz utilisé, butène-1, 2-cis ou 2-trans, l'intermédiaire adsorbé est le même et se traduit par un spectre présentant des bandes caractéristiques à 2 960 et 2 882 cm^{-1} avec deux légers épaulements à 2 924 cm^{-1} et 2 994 cm^{-1}. Toutes les bandes situées au-dessus de 3 000 cm^{-1} ont disparu ce qui semble traduire de manière non équivoque la présence d'une espèce saturée. Seule la prise des spectres différentiels de la phase adsorbée permet de conclure à l'absence des bandes au-dessus de 3 000 cm^{-1}, caractéristiques de l'insaturation.

IV - 5 - ISOMERISATION DES BUTENES-1, 2-CIS ET 2-TRANS POUR UNE TEMPERATURE D'ACTIVATION PREALABLE DE L'ALUMINE DE 520°C SOUS VIDE

La phase adsorbée à température ambiante étant mise en évidence par son spectre différentiel, le système pastille de catalyseur-gaz est chauffé progressivement par l'intermédiaire du four intérieur. Les modifications du spectre observées sont décrites ci-après. Quelques précautions doivent être prises ainsi qu'il ressort des expériences suivantes.

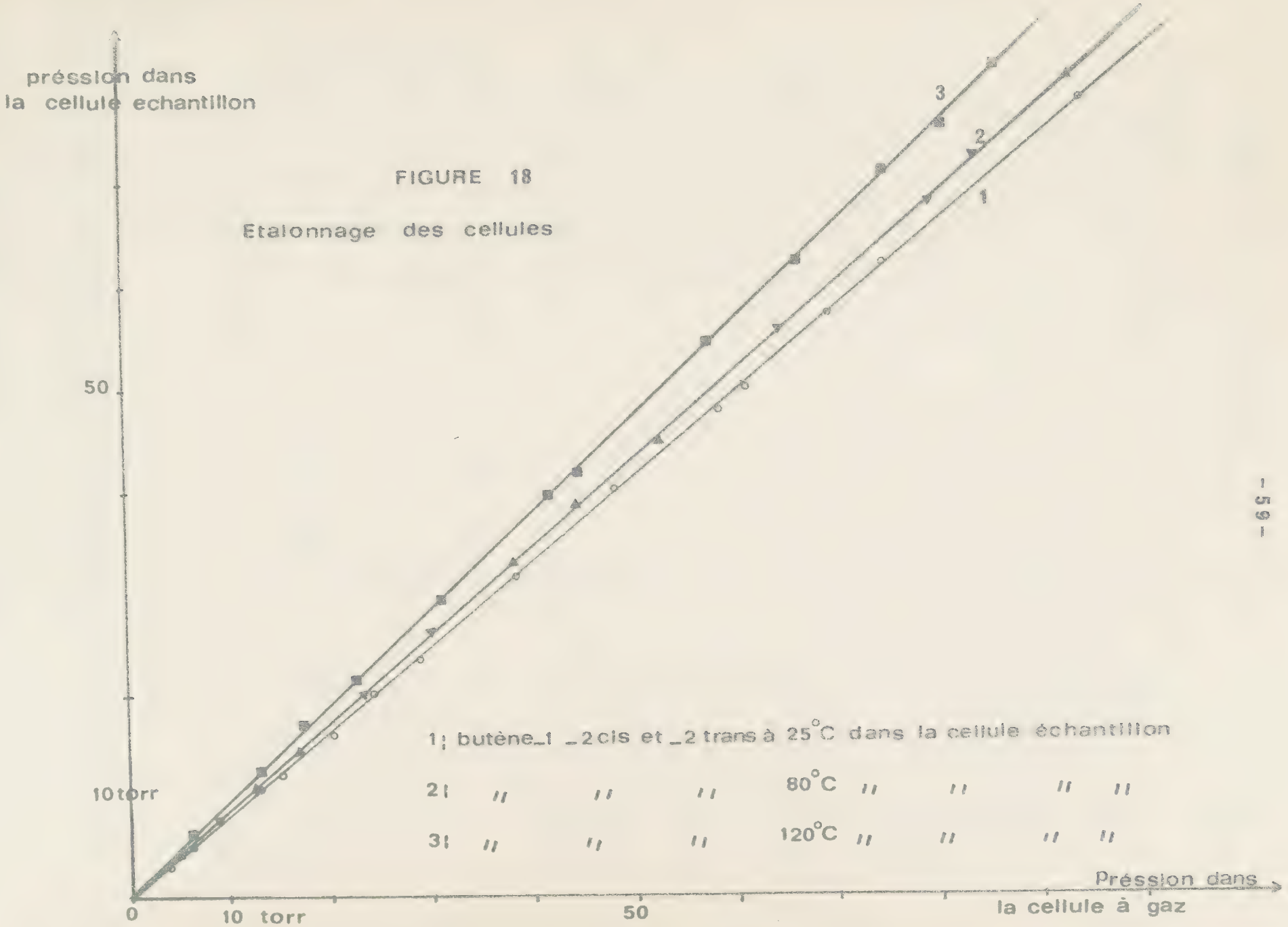


FIGURE 18

Etalonnage des cellules

IV - 5 - 1 - Nouvel étalonnage des cellules : correction de la compensation de l'absorption I.R. du gaz en fonction de la température

Le chauffage directement dans la tête de la cellule échantillon, de la phase adsorbée du butène sur l'alumine, entraîne une augmentation de l'agitation thermique du gaz que traverse le faisceau I.R. Tout ce passe alors comme si la quantité de butène soumis au rayonnement I.R. dans la cellule échantillon diminuait avec la montée en température. Par suite, la compensation de l'absorption I.R. du gaz effectuée à 25°C n'est donc plus valable. Une correction doit y être apportée en fonction de la température du gaz se trouvant sur le faisceau échantillon. L'isomérisation débutant à environ 70°C les cellules à gaz et échantillon sont étalonnées pour deux températures du gaz dans la cellule échantillon (80°C et 120°C). Le procédé d'étalonnage est le même que celui décrit précédemment (chapitre III), mais la phase gazeuse dans la cellule échantillon est en plus chauffée à l'aide du four intérieur. Pour les deux températures les courbes donnant la pression dans la cellule échantillon en fonction de la pression dans la cellule à gaz sont données sur la figure 18. Pour les températures intermédiaires aux précédentes il est procédé à une extrapolation. Les courbes : pression dans la cellule à gaz en fonction de la température du gaz dans la cellule échantillon sont tracées à pressions constantes dans la cellule échantillon (figure 19). Les courbes ainsi obtenues donnent la correction de la compensation en fonction de la température du gaz dans la cellule échantillon.

IV - 5 - 2 - Spectres infrarouge des butènes-1, 2-cis et 2-trans

Les spectres des trois gaz sont observés afin de déterminer les bandes caractéristiques de chaque isomère.

IV - 5 - 2 - 1 - Cas du butène-1

Le spectre de ce gaz a été décrit précédemment (figure 9). Les bandes sont :

3 090 cm^{-1} appartenant au groupe $= C \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$

2 970 cm^{-1} et épaulement à 2 900 cm^{-1} appartenant aux groupes CH_2, CH_3

La bande caractéristique du butène-1 est celle située à 3 090 cm^{-1} (groupe $= C \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$)

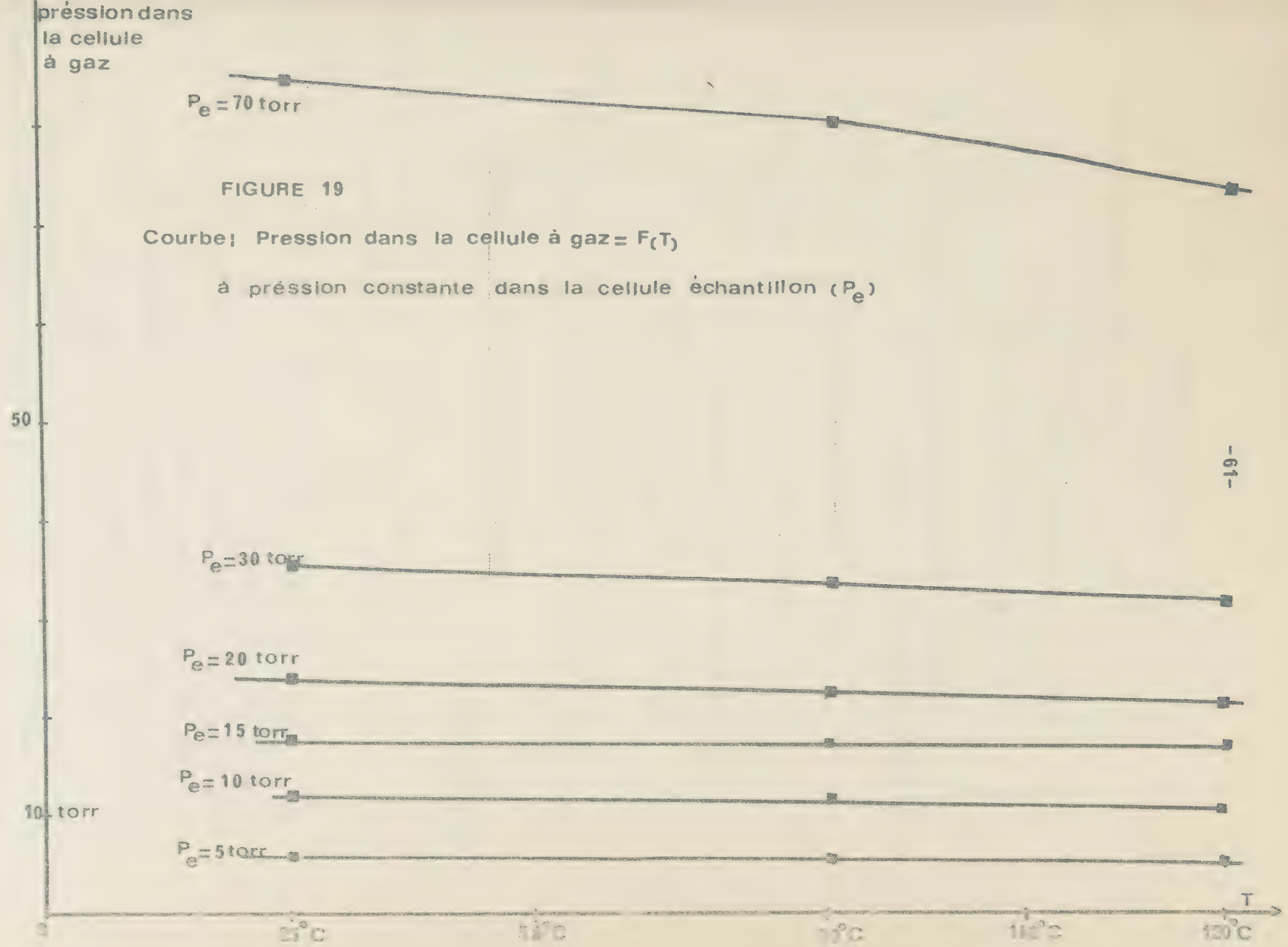


FIGURE 19

Courbe : Pression dans la cellule à gaz = $F_{(T)}$

à pression constante dans la cellule échantillon (P_e)

IV - 5 - 2 - 2 - Cas du butène-2-cis

Le spectre (figure 20) de ce gaz indique les bandes suivantes :

3 030 cm^{-1} appartenant au groupe $= C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$

2 929 cm^{-1} appartenant au groupe $- CH_3$

La bande caractéristique du butène-2-cis est celle située à 3 030 cm^{-1} (groupe $= C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$)

IV - 5 - 2 - 3 - Cas du butène-2-trans

Le spectre (figure 21) de ce gaz indique les bandes suivantes :

épaulement à 3 020 cm^{-1} appartenant au groupe $= C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$

bande à 2 933 cm^{-1} appartenant au groupe $- CH_3$

Il faut remarquer que dans ce cas aucune bande nettement caractéristique de ce gaz n'apparait, si ce n'est un épaulement à 3 020 cm^{-1}.

IV - 5 - 3 - Difficulté de l'analyse lors de la réaction d'isomérisation

Pour étudier l'isomérisation des trois gaz, le spectre de l'espèce adsorbée à 25°C sur l'alumine chauffée au préalable à 520°C est mis en évidence par l'enregistrement différentiel. L'ensemble pastille de catalyseur-gaz est ensuite progressivement chauffé à l'aide du four intérieur. Comme il a été indiqué précédemment (voir IV - **5** - 1), il convient de réaliser, au cours de ce chauffage, la correction de température sur la compensation de l'absorption I.R. due au gaz. Pendant ce traitement thermique, les variations pouvant apparaître dans le spectre initial de la phase adsorbée à 25°C, peuvent être attribuées soit au changement de l'espèce adsorbée elle-même, soit à une variation de la compensation du gaz, due à une modification de la nature de la phase gazeuse sur le faisceau échantillon. En effet, le nouvel isomère formé se désorbe et passe en phase gazeuse. Ces deux cas pouvant se produire simultanément, l'interprétation du spectre observé durant le chauffage de l'ensemble pastille de catalyseur-gaz peut devenir très délicate.

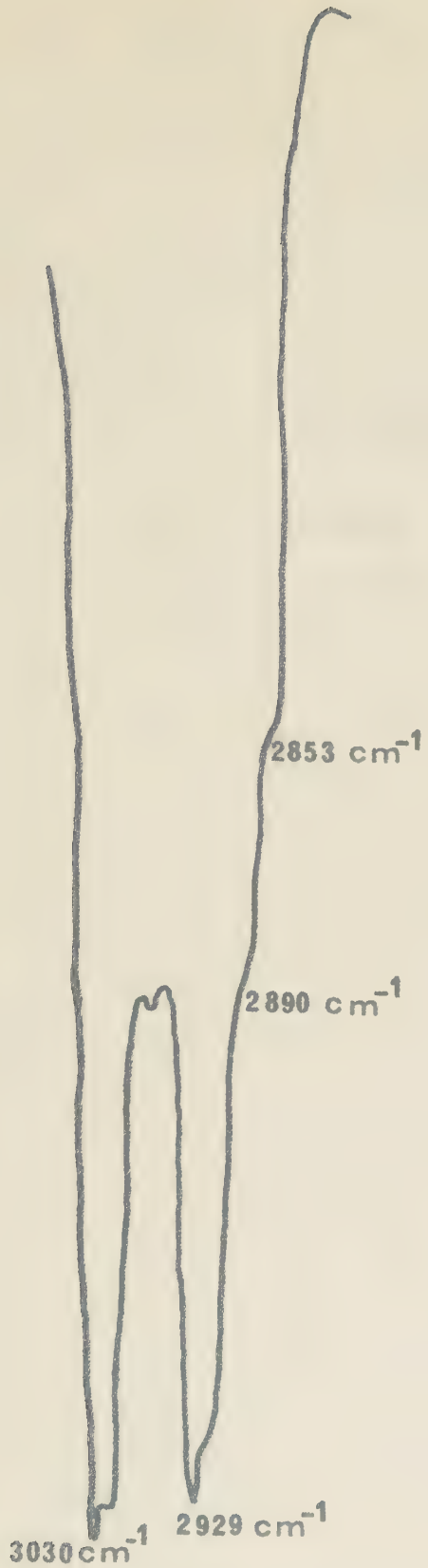


FIGURE 20

Bandes caractéristiques du

butène-2 cis

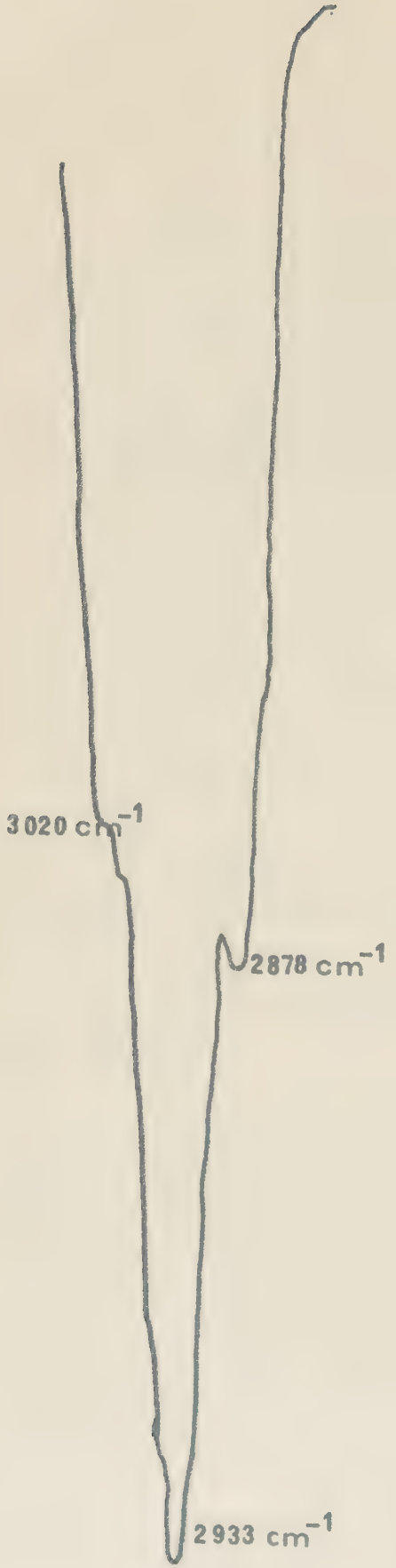


FIGURE 21

Bandes caracteristiques

butène-2 trans

Cependant une solution peut être apportée a ce problème. En effet la variation de la nature de la phase gazeuse peut être observée directement. Pour cela, il suffit de retirer des faisceaux échantillon et référence les pastilles de solide. Si aucune transformation dans la nature de la phase gazeuse n'a lieu, le spectre obtenu est celui de la ligne 100 % du gaz en raison de la compensation de l'absorption I.R. due au gaz. Sinon, tout changement dans la nature de la phase gazeuse traversée par le faisceau échantillon, doit se traduire par un spectre présentant les bandes caractéristiques des isomères formés. Il est ainsi possible de connaitre à partir de l'observation directe de ce spectre les gaz produits par la réaction d'isomérisation.

Par contre, les variations de la phase adsorbée ne peuvent pas être observées directement. En effet, si, à cause de la formation de produits d'isomérisation, la nature de la phase gazeuse dans la cellule échantillon varie, la compensation de l'absorption I.R. de la phase gazeuse n'est plus réalisée. Par suite, les spectres de l'espèce adsorbée et des gaz isomères formés se superposent. Le spectre de l'espèce adsorbée ne peut donc être obtenu qu'en soustrayant au spectre directement observé (spectre de l'espèce adsorbée superposé à celui de la phase gazeuse) le spectre de la phase gazeuse seule obtenue en enlevant des faisceaux les pastilles du solide. Pour mettre directement en évidence les variations de la nature de la phase adsorbée, il faudrait compenser l'absorption I.R. due aux produits gazeux engendrés par l'isomérisation, ce qui ne peut pas être réalisé facilement car cela exige de connaitre la quantité de gaz isomères formés.

Une autre difficulté survient lors de l'isomérisation. Une fois la compensation de la phase gazeuse effectuée avant la réaction la concentration en butène-1 sur le faisceau échantillon peut diminuer si la réaction a lieu ce qui entraîne un déséquilibre de la compensation et fausse le spectre trouvé. Aussi les observations faites ne sont valables que pour une faible quantité de gaz réagissant transformé, c'est-à-dire dans les premières minutes de la réaction.

Les deux difficultés exposées ci-dessus peuvent être surmontées dans le cadre de l'analyse différentielle, mais réclame un type de cellule différent de celui utilisé. Il faudrait :

1°) Réaliser une cellule à gaz de dimension identique à celle à échantillon.

2°) Placer dans cette nouvelle cellule à gaz un four intérieur semblable a celui de la cellule échantillon.

3°) Relier ces deux cellules entre elles par l'intermédiaire d'une pompe à circulation.

Ceci permettrait d'avoir à chaque instant la même composition et la même quantité de gaz sur les deux faisceaux. Alors, il serait possible de suivre directement, s'il y a lieu, l'évolution de l'espèce adsorbée.

IV - 5 - 4 - Isomérisation du butène-1

Le spectre de la phase adsorbée à 25°C étant obtenu (figure 16), la pastille d'alumine est chauffée en présence du gaz. Au cours de ce chauffage la correction de la compensation du gaz est réalisée comme indiqué au paragraphe IV - 5 - 1.

A partir de 70°C le spectre se modifie et notamment une bande à 3 030 cm^{-1} apparait (figure 22, spectre 1). Si le catalyseur est enlevé des faisceaux échantillon et référence afin d'observer le spectre de la phase gazeuse, le spectre obtenu indique la même bande à 3 030 cm^{-1} avec la même intensité que dans le spectre précédent (figure 22, spectre 2). Cette bande, présente sur les deux spectres, traduit, d'après le paragraphe IV - 5 - 2 la présence dans la phase gazeuse du butène-2-cis, le butène-2-trans étant à peine visible sur le spectre de la phase gazeuse.

La soustraction au spectre 1 du spectre 2 donne le spectre de l'espèce adsorbée. Or, comme la bande à 3 030 cm^{-1} est présente avec la même intensité dans les deux spectres, le spectre résultant de la soustraction ne la possède pas et présente donc un caractère saturé (aucune bande au-dessus de 3 000 cm^{-1}). Ce spectre étant celui de l'espèce adsorbée celle-ci ne semble pas avoir variée et notamment elle a gardé son caractère saturé qu'elle possèdait avant l'isomérisation.

IV - 5 - 5 - Isomérisation des butènes-2-cis et trans

Le procédé d'analyse est le même que dans le cas précédent concernant l'isomérisation du butène-1. Le spectre de la phase adsorbée étant obtenu par soustraction, en retranchant au spèctre due à la superposition du spectre de la phase adsorbée et de la phase gazeuse, le spectre de la phase gazeuse seule.

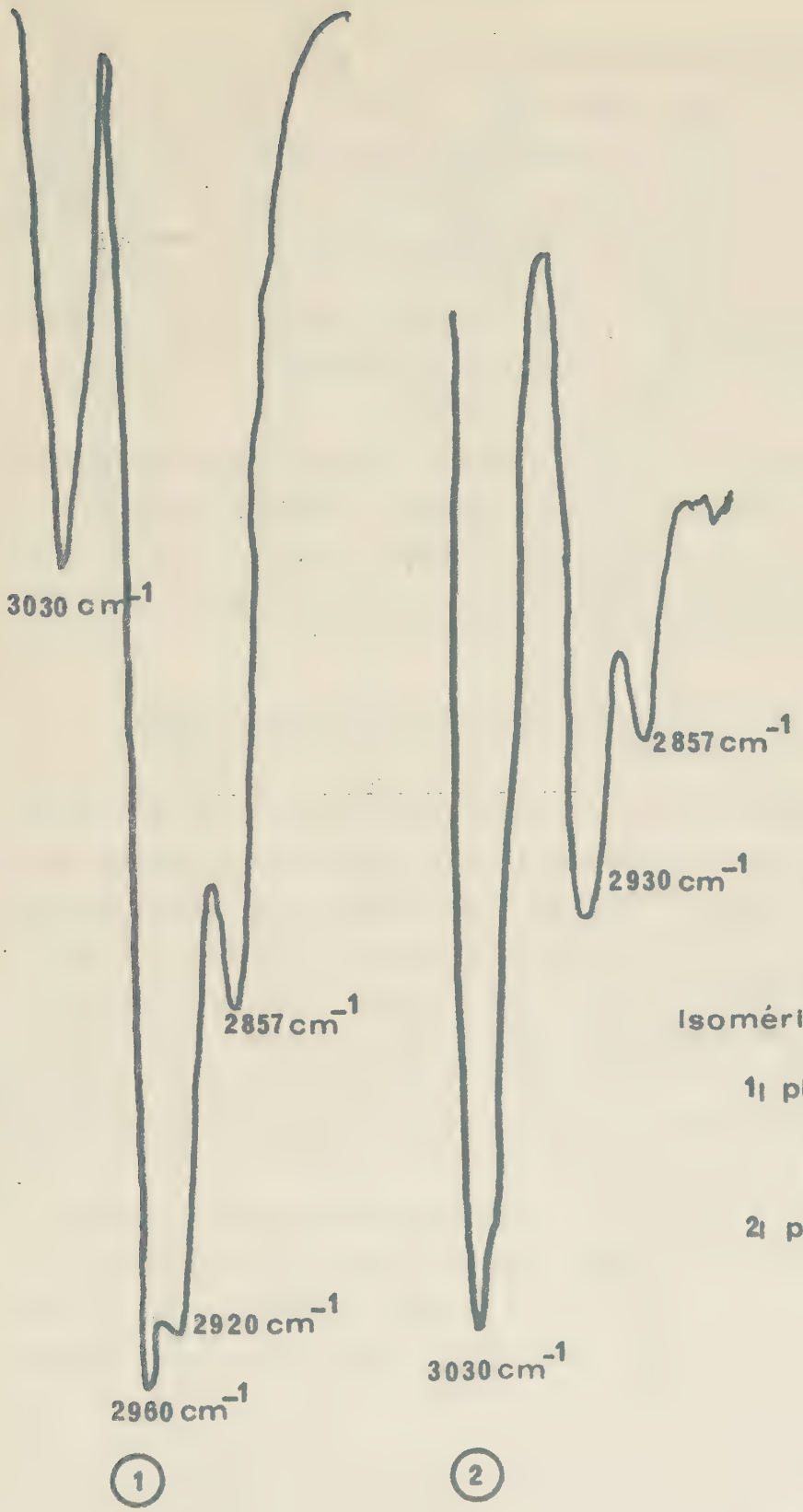


FIGURE 22

Isomérisation du butène-1

1: phase adsorbée plus phase gazeuse modifidiée

2: phase gazeuse

IV - 5 - 5 - 1 - Cas de l'isomérisation du butène-2-cis

L'isomérisation du butène-2-cis a lieu à partir de 70°C comme dans le cas du butène-1. A cette température, le spectre initial de la phase adsorbée à 25°C se modifie et en particulier une bande apparaît à 3 090 cm^{-1} (figure 23, spectre 1). Le spectre de la phase gazeuse obtenu en retirant les pastilles de catalyseur des faisceaux infrarouge, indique lui aussi la même bande avec la même intensité (figure 23, spectre 2). Cette bande à 3 090 cm^{-1} traduit d'après le paragraphe IV - 5 - 2 la présence dans la phase gazeuse du butène-1. Le butène-2-trans n'est pratiquement pas détecté.

Comme la bande à 3 090 cm^{-1} a la même intensité sur les spectres 1 et 2 (figure 23), le spectre de l'espèce adsorbée, obtenu en soustrayant au spectre 1 le spectre 2, ne la contient pas. L'espèce adsorbée ne semble donc pas avoir varié au cours de l'isomérisation et en particulier elle a conservé le caractère saturé qu'elle avait avant la réaction.

IV - 5 - 5 - 2 - Cas de l'isomérisation du butène-2-trans

L'isomérisation du butène-2-trans a lieu à partir de 70°C comme dans les deux manipulations précédentes. A cette température le spectre de la phase adsorbée à 25°C (figure 17, spectre 3) se modifie et notamment apparaissent deux bandes à 3 030 cm^{-1} et à 3 090 cm^{-1} (figure 24, spectre 1). Le spectre de la phase gazeuse obtenu en retirant les pastilles des faisceaux indique lui aussi les deux mêmes bandes avec la même intensité (figure 24, spectre 2). Ces bandes d'après le paragraphe IV - 5 - 2 traduisent la présence dans la phase gazeuse du butène-1 (bande à 3 090 cm^{-1}) et du butène-2-cis (bande à 3 030 cm^{-1}).

Comme ces deux bandes ont la même intensité sur les spectres 1 et 2 (figure 24) le spectre de la phase adsorbée obtenu en soustrayant au spectre 1 le spectre 2 ne les contient pas. L'espèce adsorbée ne semble donc pas avoir varié au cours de l'isomérisation et en particulier elle a conservé le caractère saturé qu'elle possédait avant la réaction.

Il apparaît ainsi d'une part que l'espèce adsorbée commune au trois butènes ne varie pas au cours de l'isomérisation en gardant son caractère saturé et que d'autre part durant les premiers instants de l'isomérisation, le butène-1 donne plus de butène-2-cis que de trans, le butène-2-cis donne plus de butène-1 que de butène-2-trans, le butène-2-trans donne autant de butène-1 que de butène-2-cis. Ces dernières observations permettent

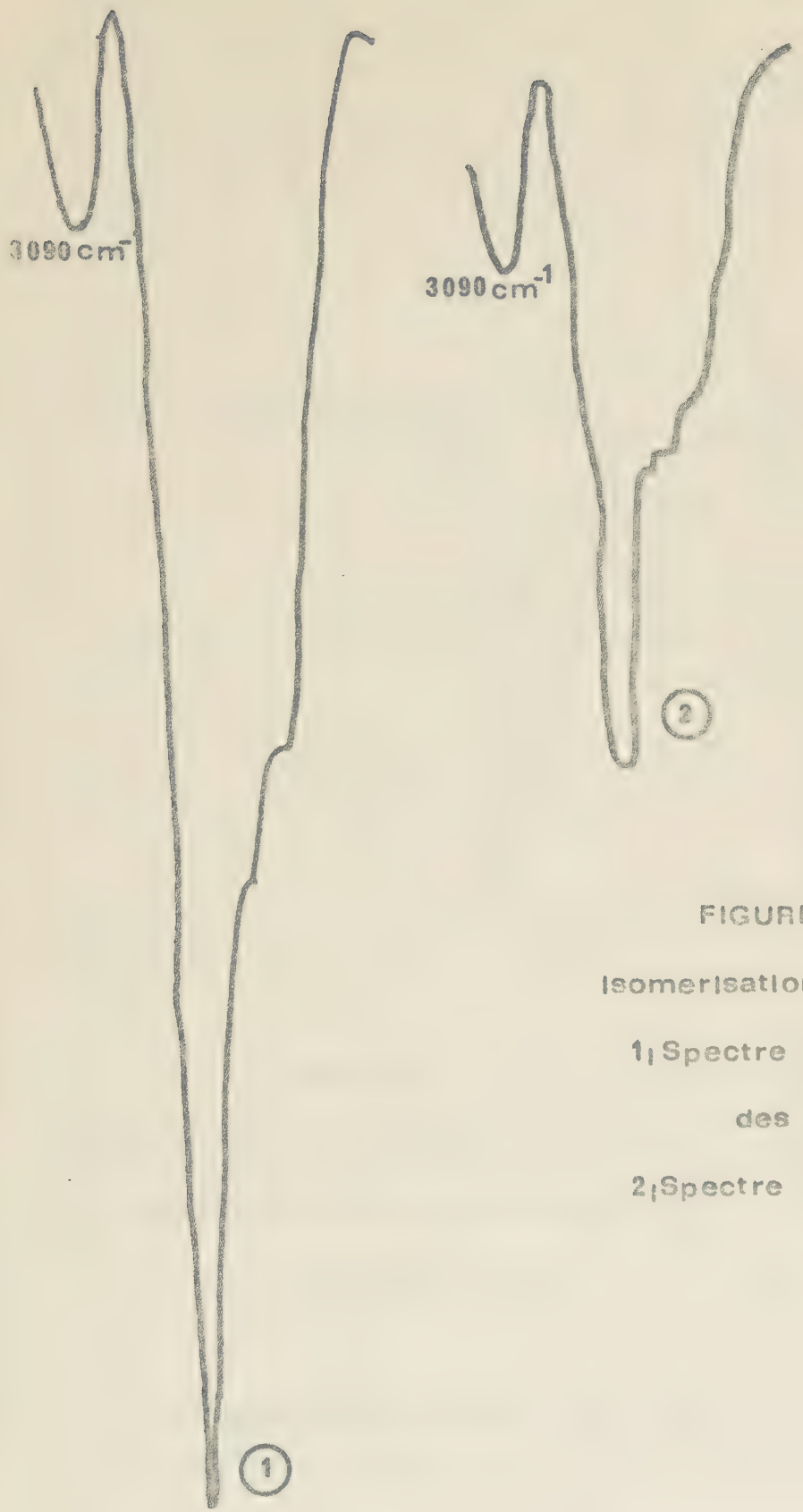


FIGURE 23

Isomerisation du butene-2 cis

1) Spectre de la phase adsorbée et des gaz produits

2) Spectre de la phase gazeuse

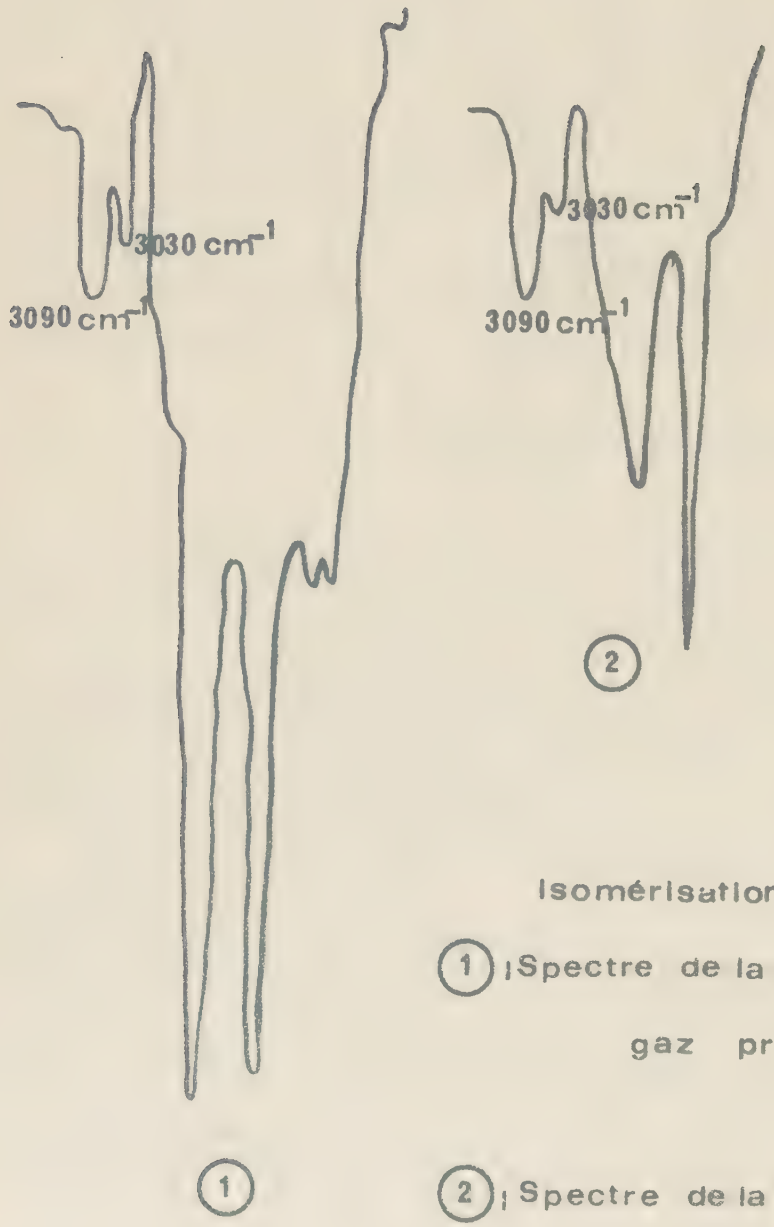


FIGURE 24

Isomérisation du butène-2 trans

(1) Spectre de la phase adsorbée et des gaz produits

(2) Spectre de la phase gazeuse

d'affirmer que soit le butène-2-trans se forme difficilement, soit qu'il réagit très facilement pour expliquer que dans les deux premières isomérisations le butène-2-trans n'apparaît pratiquement pas. Il faut remarquer également que ces différents résultats sont obtenus au début de la réaction, dans les premières minutes, en raison des difficultés rencontrées lorsque la réaction est très avancée (voir IV - 5 - 3).

IV - 6 - RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

La série de manipulations réalisée permet d'affirmer que :

1°) La phase adsorbée permettant l'isomérisation des butènes est la même quel que soit le gaz réactif employé : butène-1, butène-2-cis ou trans (IV - 4).

2°) Cette phase a perdu son caractère de double liaison et semble constituée par une espèce saturée (IV - 4).

3°) Elle est obtenue sur une pastille d'alumine ayant subi une activation sous vide à une température comprise entre 500°C et 650°C (IV - 3 - 2).

4°) L'isomérisation des trois butènes montre que soit l'isomère trans se forme difficilement soit qu'il réagit plus facilement que le butène-1 et le butène-2-cis. Ces deux derniers se comportent de manière semblable (IV - 5 - 4 et IV - 5 - 5).

5°) L'espèce adsorbée ne varie pas durant l'isomérisation (IV - 5 - 4 et IV - 5 - 5).

6°) L'adsorption est réversible. Une remise sous vide à température ambiante entraîne la disparition immédiate de la phase adsorbée (IV - 3 - 2).

IV - 7 - DISCUSSION DES RESULTATS

Le résultat le plus significatif est que la phase adsorbée pour les butènes-1, 2-cis et 2-trans présente le même spectre d'absorption infrarouge. Ceci indique une espèce adsorbée identique pour les trois gaz. Deux interprétations peuvent alors être envisagées. L'espèce adsorbée est soit un carbocation saturé proposé par WEBB (43) du type $CH_3 - CH_2 - CH^+ - CH_3$, soit un carbocation insaturé formulé par LEFTIN (36) du type $CH_3 - CH^+ - CH \equiv CH_2 \rightleftarrows CH_3 - CH = CH - CH_2^+$. Dans ce dernier cas la résonnance explique que la phase adsorbée pour les trois gaz est la même (voir plus loin).

Il a été montré précédemment que le spectre de la phase adsorbée commune au trois butènes ne présente pas de bandes d'absorption I.R. au-dessus de 3 000 cm^{-1} et que, par suite, l'espèce adsorbée ne semble pas posséder de liaison = C - H du genre $= C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$, ce qui serait en faveur d'une espèce adsorbée saturée. Toutefois, LEFTIN et HOBSON (36), partisant d'un ion carbonium insaturé, observent un spectre I.R. de l'espèce adsorbée pour le butène-1, voisin de notre résultat. L'explication qu'ils fournissent est que la charge positive abaisse la position de la bande caractéristique d'une liaison = C - H du type $= C\begin{matrix}H\\\diagdown\end{matrix}$ au-dessous de 3 000 cm^{-1}. Ils pensent également que du fait de la résonance, les liaisons = C - H caractéristiques du groupe $= C\begin{matrix}H\\\diagdown\end{matrix}$ ne peuvent être détectées. Il faut remarquer que dans notre cas le spectre de l'espèce adsorbée trouvée (figure 17) présente un léger épaulement à 2 994 cm^{-1}, c'est-à-dire juste à la limite des 3 000 cm^{-1}, qui peut être à la rigueur interprété avec le raisonnement de LEFTIN comme la présence dans l'espèce adsorbée de liaisons = C - H du type $= C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$. Il est ainsi évident, compte tenu des arguments précédents, qu'aucun choix précis ne peut encore être fait entre un intermédiaire adsorbé saturé ou insaturé.

L'espèce insaturée $CH_3 - CH^+ - CH = CH_2$ serait due aux sites de LEWIS, constitués par les ions Al^{3+} de l'alumine, qui enléveraient à l'oléfine un ion H^- d'après l'équation :

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + LS \rightarrow CH_3 - CH^+ - CH = CH_2 + H\,LS$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + SL \rightarrow CH_3 - \overset{\uparrow\downarrow}{CH} = CH - CH_2^+ + H\,SL$$

SL : site de Lewis

Par contre, la formation de l'espèce saturée $CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H - CH_3$ fait appel aux sites de BRONSTED donneurs de protons, constitués par les OH de l'alumine :

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + O - H \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H - CH_3 + O^-$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + O - H \longrightarrow$$

L'intervention de l'un ou l'autre type de sites, fait qu'une expérience simple permet de trancher entre les deux hypothèses. En effet, un échange OH → OD sur le catalyseur, doit conduire au cours de l'isomérisation, dans le cas du carbocation saturé à :

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + O - D \rightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H - CH_2 D + - O^-$$

$$\downarrow$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_2D + O - H$$

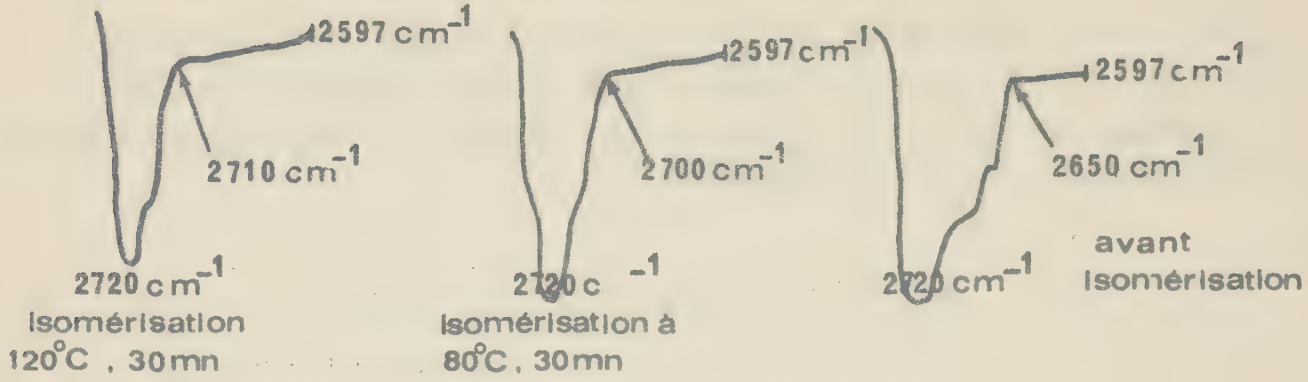
Ainsi la bande des OD créée initialement sur le catalyseur doit se transformer au cours de la réaction d'isomérisation en une bande OH. Dans le cas du carbocation insaturé, la bande OD doit rester stable, car seules les sites de LEWIS sont concernés.

Cette expérience, déjà faite avec succès par PERI (8), a été réalisée sur une pastille d'alumine traitée à 520°C comme dans les études précédentes.

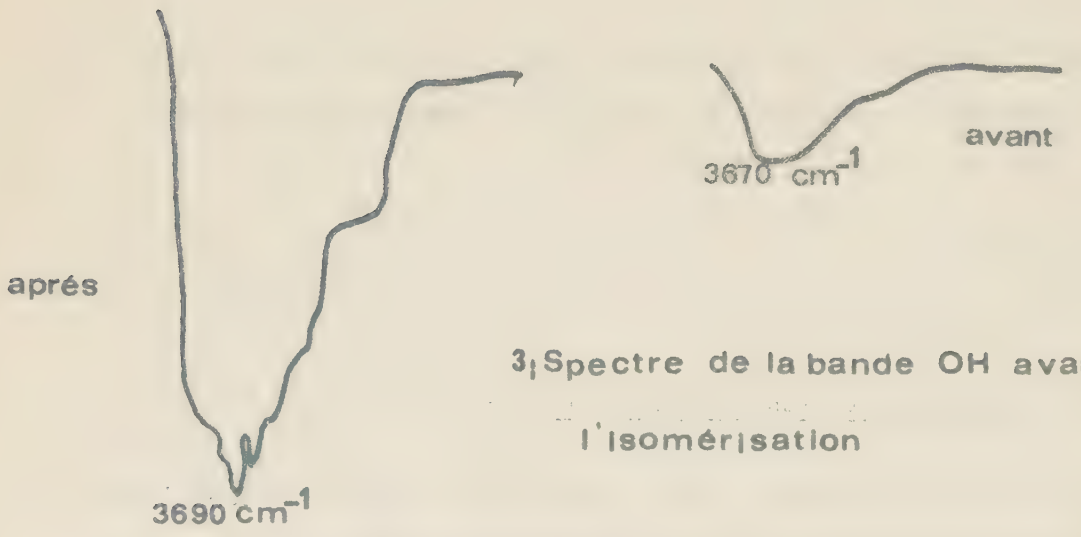
IV - 8 - ECHANGE OH → OD ET ISOMERISATION DU BUTENE-1

L'alumine étant portée à 520°C, 400 torr de deutérium sont introduits dans la cellule échantillon. Après 4 heures, une remise sous vide est réalisée à cette température et un spectre est ensuite enregistré à 25°C (figure 25, spectre 1). Ce spectre permet de vérifier que l'échange a bien eu lieu par l'apparition d'une bande d'absorption I.R. caractéristique des liaisons OD à 2 720 cm^{-1}. 10 torr de butène-1 sont alors mis au contact de l'alumine à température ambiante. La compensation en gaz étant réalisée, le spectre d'absorption de la phase adsorbée est observé. Il est identique à celui trouvé précédemment (figure 16). L'isomérisation est obtenue vers 70°C. Elle est accompagnée d'une diminution progressive de la bande OD

1| Spectre de l'alumine après l'échange OH ⟶ OD



2| Spectre de la bande OD durant l'isomérisation



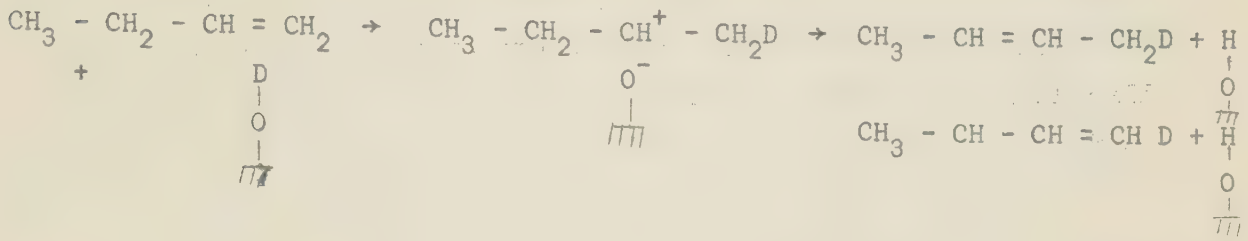
3| Spectre de la bande OH avant et après l'isomérisation

FIGURE 25

Echange OH ⟶ OD durant l'isomérisation du butène-1

(voir figure 25, spectre 2) du coté des faibles nombres d'onde. Parallèlement une bande OH à 3 690 cm^{-1} apparaît (figure 25, spectre 3).

L'échange OD → OH durant la réaction se produit effectivement ce qui semble constituer une confirmation du mécanisme par passage par un ion carbonium saturé du type :



Il faut remarquer que la présence d'une liaison - C - D dans les gaz produits par la réaction devrait se traduire sur le spectre par l'apparition d'une bande caractéristique de ce type de liaison. Cette bande se situe généralement vers 2 200 cm^{-1}. En fait, aucune bande n'est visible dans cette région. Ceci s'explique par le fait que les liaisons du type - C - D contenues dans les produits de la réaction sont très peu nombreuses et donc ne peuvent pas être détectés par l'analyse infrarouge.

IV - 9 - CONCLUSIONS

La présente étude a montré que sur l'alumine delta, l'isomérisation des trois butènes ne pouvait être obtenue qu'après un traitement du solide sous vide à une température supérieure à 450°C. L'espèce adsorbée intermédiaire de la réaction est alors une ion carbonium saturé, commun aux trois gaz isomères, du type :

$$CH_3 - CH_2 - CH^+ - CH_3$$

Si cet intermédiaire, tout comme du reste celui proposé par LEFTIN (36) du type $CH_3 - CH^+ - CH = CH_2$, expliquent la similitude d'adsorption pour les butènes-1, 2-cis et 2-trans, seule l'espèce adsorbée du type saturé s'accorde avec l'échange OD → OH, à la surface du catalyseur, durant l'isomérisation.

Les autres résultats, trouvent également une explication dans le cadre de cet intermédiaire. La faible stabilité de l'ion carbonium saturé conduit à la reversibilité de l'adsorption des isomères gazeux constatée lors des remises sous vide.

Il a été montré d'autre part que trois domaines de température d'activation sous vide de l'alumine pouvaient être définis. Entre 25°C et 450°C, seule le butène adsorbé physiquement était mis en évidence, sans offrir la possibilité d'isomérisation. Entre 500°C et 600°C une espèce adsorbée permettant l'isomérisation à partir de 70°C et qui est attribuée à l'ion carbonium saturé $CH_3 - CH_2 - CH^+ - CH_3$ est observée. Entre 450°C et 500°C les deux types d'adsorption coexistent. L'existence de ces trois domaines peut être expliquée.

Des travaux récents (44) ont montré que dans l'isomérisation des butènes sur une alumine amorphe, la réaction ne débutait qu'après une activation préalable sous vide de l'alumine à une température supérieure à 410°C. Ce traitement préalable à une température supérieure à 350°C est général. De nombreuses études le signalent sur différentes alumines en particulier gamma (45, 46) et éta (47). Les seuls faits divergents notés dans ces études sont relatifs à des maximums et des minimums d'activités (44, 47, 46) en fonction du traitement thermique sous vide de l'alumine tandis que dans d'autres travaux une augmentation régulière de l'activitée dans l'isomérisation est observée pour des températures d'activation des alumines entre 350°C et 800°C (48). Tous ces travaux montrent que l'activation initiale de l'alumine par chauffage sous vide est primordiale. D'autres études et notamment celles de PERI (8, 6) relient ce traitement à la deshydratation de l'alumine. PERI montre notamment que l'eau physisorbée et de constitution d'abord, puis les OH de la surface s'éliminent pour ne laisser graduellement que des OH isolés. PERI, pour une température de traitement de l'alumine de 700°C propose un modèle de surface présentant seulement 5 groupes OH particuliers (16).

Le type d'absorption mis en jeu dans notre étude fait appel à des sites de BRÖNSTED, constitués par les OH de la surface de l'alumine. Pour que cette adsorption ait lieu, il faut que les groupes OH soient suffisamment isolés, afin que le butène puisse s'en approcher. Il faut donc que la température de traitement activant l'alumine soit assez élevée. Pour l'alumine delta le seuil de température serait de 450°C. En dessous de 450°C, seul une adsorption physique peut avoir lieu. L'adsorption chimique sur les groupes hydroxyles d'une alumine chauffée au-dessus de 450°C conduit à une espèce saturée du

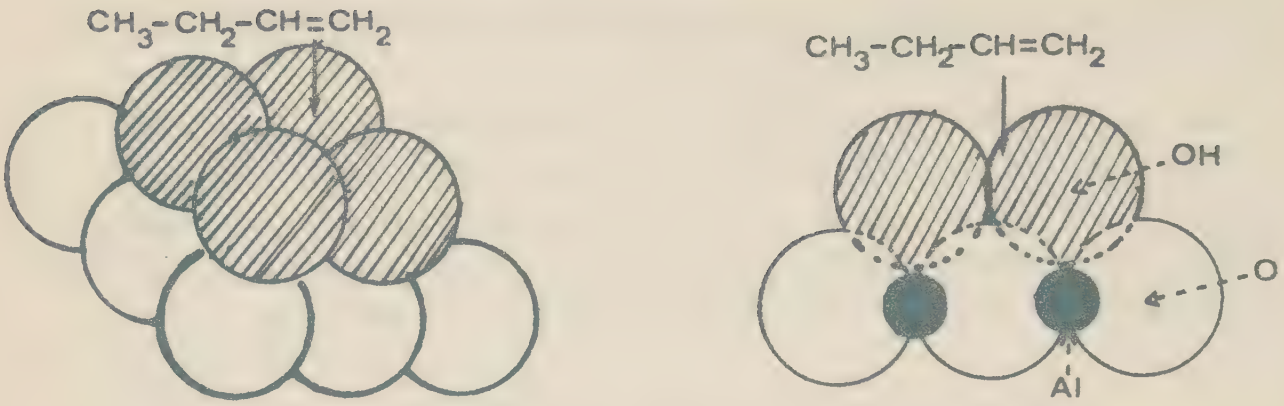
type $CH_3 - CH_2 - CH^+ - CH_3$. Cette adsorption demeure tant que les OH sont assez nombreux sur la surface. Pour l'alumine delta cette adsorption se maintient jusqu'à 650°C, car le solide présente encore à cette température des groupes OH (figure 14). En s'appuyant sur le modèle d'alumine proposé par PERI (16) une représentation schématique de l'adsorption des butènes peut être faite qui résume les principaux résultats obtenus (figure 26).

Il faut remarquer que le léger épaulement sur le spectre de l'espèce adsorbée, commune aux trois isomères et situé à 2 994 cm^{-1}, peut être interprété comme un signe de la présence, en faible quantité, d'une espèce adsorbée insaturée du type $CH_3 - CH^+ - CH = CH_2$, proposé par LEFTIN (36), formé sur quelques sites Al^{3+} accessibles au gaz adsorbé.

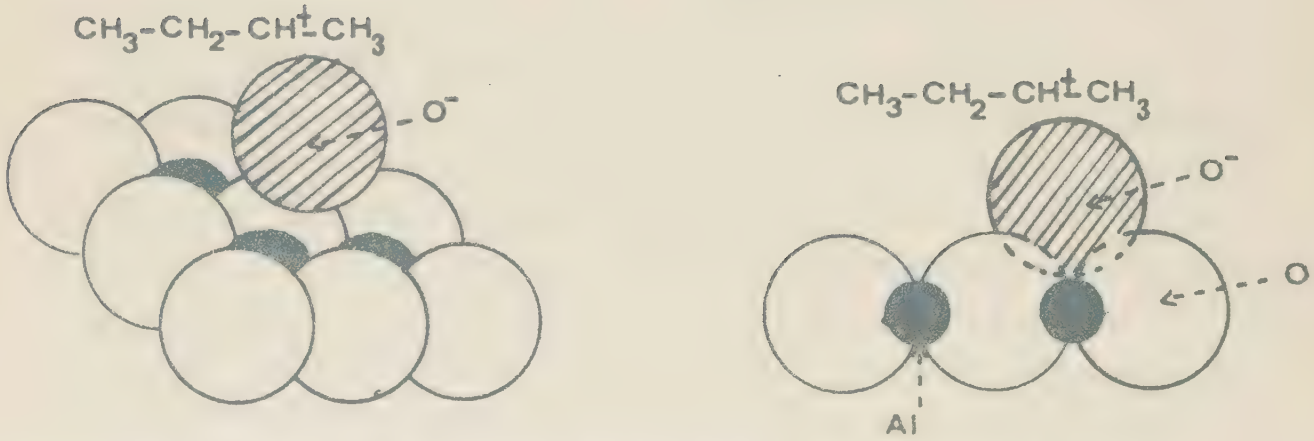
Lors de l'isomérisation des butènes (IV - 5 - 5), il a été remarqué que soit le butène-2-trans se formait difficilement soit qu'il réagissait plus facilement que les butènes-1 et 2-cis, ces deux derniers ayant un comportement analogue. Dans le modèle d'adsorption proposé, ce résultat trouve une explication. Des trois isomères c'est le butène-2-trans qui présente une gêne stérique minimum lors de son adsorption. Aussi doit-il s'adsorber plus facilement que les deux autres gaz et par suite réagit plus facilement. Ceci explique que le spectre observé durant l'isomérisation n'indique pratiquement pas la présence du butène-2-trans.

Ce résultat et cette explication sont en accord avec les observations faites par certains chercheurs (49), suivant lesquelles,lors de l'isomérisation des butènes sur un catalyseur acide, le butène-2-cis se forme bien souvent mieux que le butène-2-trans alors que c'est le butène-2-trans qui est favorisé thermodynamiquement.

FIGURE 26



Adsorption physique du butène-1 sur l alumine delta insuffisament activée (température < 450°C)



Adsorption chimique réversible du butène-1 sur l'alumine delta traitée à une température suffisante pour que certains groupes OH soient isolés (T > 450°C)

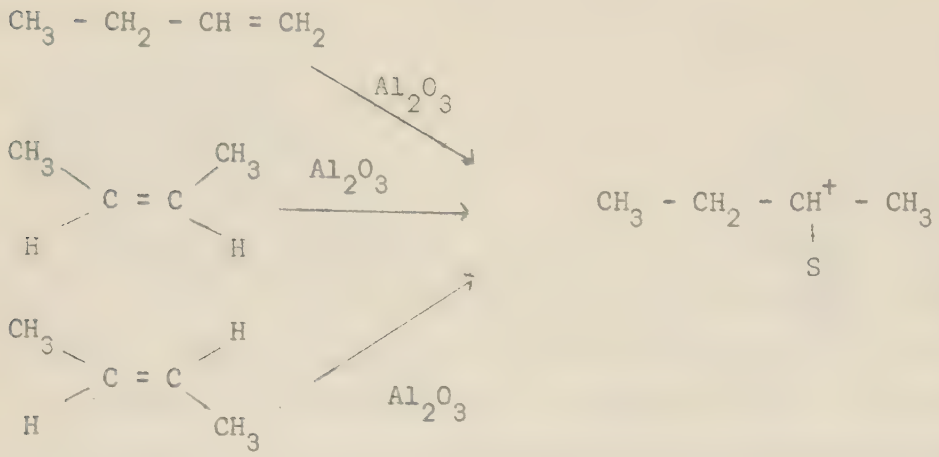
CONCLUSIONS GENERALES

Les méthodes d'analyses infrarouge couramment utilisées pour l'étude des phases adsorbées sur un solide sont toutes basées sur le principe de l'enregistrement en double faisceaux. De ce fait elles présentent toutes le même inconvénient, celui résultant de la superposition au spectre de la phase adsorbée des spectres du solide adsorbant et du gaz non adsorbé. Pour pallier cet inconvénient, des conditions de travail très rigoureuses doivent être respectées et les résultats obtenus doivent être attentivement dépouillés en otant au spectre observé ceux du gaz et du solide. Pour surmonter cette difficulté, il a été mis au point dans ce travail, une méthode d'enregistrement particulière, dite méthode différentielle, dont le principe repose sur une extension de celui de l'enregistrement en double faisceaux.

Le détecteur des spectrophotomètres infrarouge modernes ne tient compte que de la différence du chemin optique, en longueur ou en nature, entre les faisceaux échantillon et référence. Pour obtenir directement le spectre d'une phase adsorbée par un solide, il convient de placer sur les deux faisceaux des quantités identiques de solides et de gaz. Mais, si sur le faisceau échantillon solide et gaz sont en contact, sur le faisceau référence solide et gaz sont placés chacun isolément dans deux cellules séparées. La différence du chemin optique entre les deux faisceaux est due à l'interaction du gaz et du solide sur le faisceau échantillon c'est-à-dire à la phase adsorbée. Un système de cellule a été construit sur ce schéma et compte tenu de certaines conditions, l'observation directe d'une phase adsorbée a pu être réalisée.

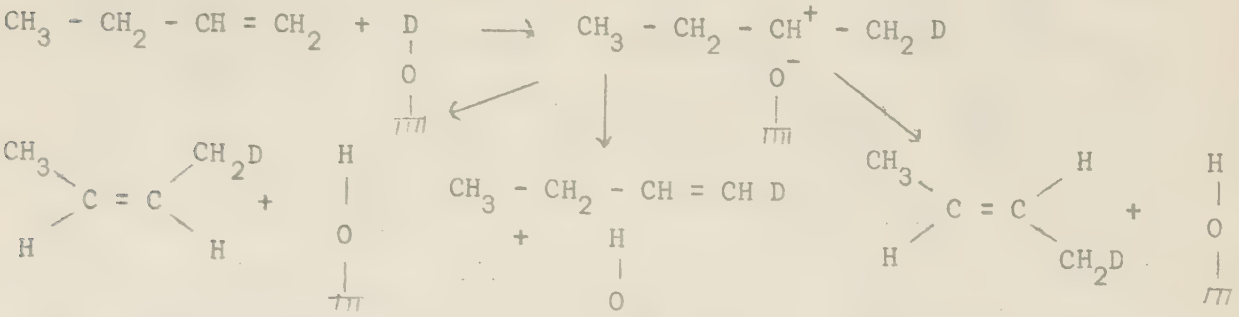
L'application de cette méthode d'enregistrement différentiel au cas de l'adsorption des butènes-1, 2-cis et 2-trans sur l'alumine delta traitée sous vide (10^{-5} torr) à une température supérieure à 450°C a permis d'observer une phase adsorbée commune au trois gaz et présentant un caractère saturé (pas de bandes d'absorption I.R. au-dessus de 3 000 cm^{-1}). Comme il est

généralement admis que l'étape intermédiaire de l'isomérisation des butènes est le passage par un ion carbonium, la structure de l'espèce adsorbée semble être celle du carbocation $CH_3 - CH_2 - CH_2^+ - CH_3$ qui explique l'adsorption par le schéma :



S : site d'adsorption

Cette phase adsorbée permet d'obtenir la réaction d'isomérisation des butènes à partir de 70°C. Un échange OH OD sur l'alumine, suivi de l'isomérisation a permis de montrer que la bande OD créée initialement diminuait au cours de l'isomérisation tandis qu'apparaissait une bande OH. Ceci confirme la structure de l'espèce adsorbée en faisant appel aux centres acides de BRONSTED de l'alumine. Le mécanisme de l'isomérisation étant dans le cas du butène-1 :



Il a été également possible de relier l'activité isomérisante de l'alumine delta vis-à-vis des trois butènes à son état d'hydratation et un modèle d'adsorption a pu être proposé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L.H. LITTLE

"Infrared sepctra of adsorbed species". Academic Press, Ed. London, 1966, chap.1 et chap. 2.

(2) M.L. HAIR

"Infrared spectroscopy in surface chemistry", Marcel Dekker, Ed. New York, 1967, chap. 2 et chap. 3.

(3) R. FOULATIER et J. FRAISSARD

J. Sci., Instrum., 1967, 44, 961

(4) R. FOULATIER, D. LAMARRE et J. FRAISSARD

J. Sci. Instrum., 1969, 2, 1111

(5) R. VEYRE

Thèse Lyon, 1969

(6) J.B. PERI

J. Phys. Chem., 1965, 69, 211

(7) L.H. LITTLE, H.E. KLAUSER et C.H. AMBERG

Can. J. Chem., 1961, 39, 42

(8) J.B. PERI

2ème Congr. Intern. Catalyse, Paris. Technip, Ed., 1962, p. 1333

(9) A.N. WEBB

2ème Congr. Intern. Catalyse, Paris, Technip; Ed., 1961, p. 1289

(10) BECKMANN

Congrès sur les techniques infrarouge, 1966, p. 57

(11) BECKMANN

Congrès sur les techniques infrarouges, 1966, p. 149

(12) D.A. SEANOR et C.H. AMBERG

Rev. Sci., Instr., 1963, 34, 917

(13) J.B. PERI et R.B. HANNAN

J. Phys. Chem., 1960, 64, 1526

(14) M. COURTOIS et S.J. TEICHNER

J. Catal., 1962, 1, 121

(15) W.O. HAAG et H. PINES

J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 387

(16) H. PINES et L.A. SCHAAP
Adv. Catalysis, 1960, 12, 117
(17) N.F. FOSTER et R.J. CVETANOVIC
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4274
(18) F.E. CONDOM
Adv. Catalysis, 1958, 6, 43
(19) J.S. ROONEY et G. WEBB
J. Catal., 1964, 3, 488
(20) H.E. HIRSCHLER
J. Catal., 1963, 2, 426
(21) I.D. CHAPMANN et M.L. HAIR
J. Catal., 1963, 2, 145
(22) A. OZAKI et K. KIMURA
J. Catal., 1964, 3, 395
(23) G.M. SCHWAB et A. KRAZ
3ème Congr. Intern. Catalyse, Amsterdam, North. Holland, Ed., 1965, p. 433
(24) A.G. EVANS
Discuss. Faraday Soc., 1950, 8, 302
(25) A.G. EVANS
J. Appl. Chem., 1951, 1, 240
(26) H.A. BENESI
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5490
(27) J.E. MAPES et R.P. EISCHENS
J. Phys. Chem., 1954, 59, 1055
(28) Y. TRAMBOUZE
J. Chim. Phys., 1954, 51, 723
(29) H. PINES et W.O. HAAG
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2471
(30) P.T. LUCCHESI, D.L. BARDER et J.P. LONGWELL
J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3235
(31) P. KALLO, J. ENGELHARDT et I. PRESZLER
Magy. Chem. Foly., 1962, 68, 359
(32) F.C. WHITMORE
Chem. Eng. News, 1947, 26, 668
(33) J. TURKEVICH et R.K. SMITH
Nature, London, 1946, 157, 874
(34) K. TAMURA, S. TERANISHI, S. YOSHIDA et N. TAMORA
3ème Congr. Intern. Catalyse, Amsterdam, North-Holland, Ed. 1965, p. 282

(35) W.O. HAAG et H. PINES

J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2483

(36) H.P. LEFTIN et M.C. HOBSON

Adv. Catalysis, 1963, 14, 115

(37) H.P. LEFTIN et E. HERMANA

3ème Congr. Intern. Catalyse, Amsterdam, North-Holland, Ed., 1965, p. 70

(38) F. BOZON-VERDURAZ

J. Catal., 1970, 18, 12

(39) P. PICHAT

Thèse Lyon, 1966

(40) L.H. LITTLE et M.V. MATHIEU

2ème Congr. Intern. Catalyse, Paris, Technip. Ed., 1961, p. 771

(41) L.H. LITTLE et C.H. AMBERG

Canad. J. Chem., 1962, 40, 1997

(42) J.J.F. SCHOCTEN, D. MARS et D.G. MENON

3ème Congr. Intern. Catalyse, Amsterdam, North-Holland, Ed., 1965, p. 881

(43) A.N. WEBB

135th National Meeting Amer. Chem. Soc. Boston, Massachusetts, April 1959

(44) A. GHORBEL, C. HOANG-VAN et S.J. TEICHNER

J. Catal., 1973, 30, 298

(45) D.M. BROUWER

J. Catal., 1962, 1, 22

(46) S. MADEMA et J.P. HOUTMAN

J. Catal., 1966, 2, 322

(47) S. BIELIKOFF

Thèse Paris, 1967

(48) D.S. Mc IVER, W.H. WILMOT et J.M. BRIDGES

J. Catal., 1964, 3, 503

(49) J.M. FRENIAL

Thèse Clermont-Ferrand, 1974

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - METHODE D'ANALYSE INFRAROUGE	5
I - 1 - Introduction	7
I - 2 - Principe de l'analyse différentielle	7
I - 3 - Possibilités du T.A.C.	8
CHAPITRE II - MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DIFFERENTIELLE - CELLULE INFRAROUGE DIFFERENTIELLE	11
II - 1 - Caractéristique des cellules infrarouge	13
II - 2 - Description de la cellule échantillon	17
II - 2 - 1 - Système de déplacement du solide adsorbant	17
II - 2 - 2 - Manchon de traitement	17
II - 2 - 3 - Tête de cellule	17
II - 3 - Description des cellules de référence	19
II - 4 - Appareil à vide	19
II - 5 - Mise en place du système de cellules différentielles	22
CHAPITRE III - APPLICATION DE LA METHODE DIFFERENTIELLE	25
III - 1 - Introduction	27
III - 2 - Matériel utilisé	29
III - 2 - 1 - Appareil infrarouge	29
III - 2 - 2 - Solide catalyseur et gaz adsorbé	29
III - 3 - Compensation de l'absorption du rayonnement I.R. par un solide pour la mise en évidence du spectre d'absorption dû au gaz	30
III - 3 - 1 - Spectre du butène-1 gazeux	30
III - 3 - 2 - Spectre de l'alumine	32
III - 3 - 3 - Spectre du butène gazeux en présence d'alumine	32
III - 3 - 4 - Spectre différentiel	32
III - 3 - 5 - Conclusion	34
III - 4 - Compensation simultanée de l'absorption I.R. par un solide et par un gaz pour la mise en évidence d'une espèce adsorbée	34

III - 4 - 1 - Etalonnage des cellules "échantillon"et de référence à "gaz" 34
III - 4 - 2 - Mise en évidence de l'espèce adsorbée 35
III - 5 - Conclusion 40

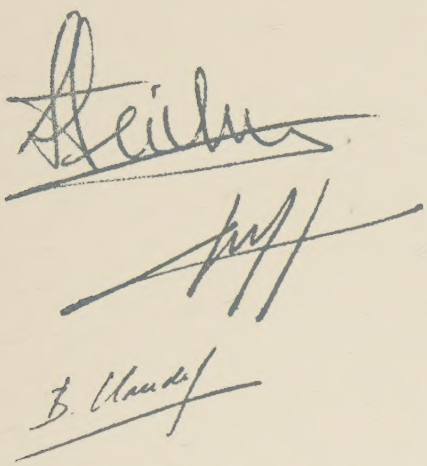
CHAPITRE IV - ETUDE DE L'ADSORPTION DU BUTENE-1 ET DES BUTENES-2 SUR L'ALUMINE 41
IV - 1 - Introduction 43
IV - 2 - Modèles d'adsorption dans le cas des catalyseurs acides 44
IV - 3 - Modification du spectre d'absorption I.R. du butène-1 adsorbé avec la température de traitement préalable sous vide de l'alumine 50
IV - 3 - 1 - Spectres d'absorption I.R. de l'alumine en fonction du traitement thermique sous vide 50
IV - 3 - 2 - Adsorption du butène-1 à température ambiante sur l'alumine traitée au préalable sous vide 52
IV - 3 - 2 - 1 - Cas d'une activation comprise entre 25°C et 450°C 53
IV - 3 - 2 - 2 - Cas d'une activation comprise entre 450°C et 500°C 53
IV - 3 - 2 - 3 - Cas d'une activation comprise entre 500°C et 650°C 55
IV - 4 - Adsorption des butènes-1, 2-cis et 2-trans sur l'alumine traitée à 520°C 55
IV - 4 - 1 - Adsorption du butène-1 55
IV - 4 - 2 - Adsorption du butène-2-cis 58
IV - 4 - 3 - Adsorption du butène-2-trans 58
IV - 5 - Isomérisation des butènes-1, 2-cis et 2-trans pour une température d'activation préalable de l'alumine de 520°C sous vide 58
IV - 5 - 1 - Nouvel étalonnage des cellules : correction de la compensation de l'absorption I.R. en fonction de la température 60
IV - 5 - 2 - Spectres infrarouge des butènes-1, 2-cis et 2-trans 60
IV - 5 - 2 - 1 - Cas du butène-1 60
IV - 5 - 2 - 2 - Cas du butène-2-cis 62
IV - 5 - 2 - 3 - Cas du butène-2-trans 62
IV - 5 - 3 - Difficulté de l'analyse lors de la réaction d'isomérisation 62
IV - 5 - 4 - Isomérisation du butène-1 66

IV - 5 - 5 - Isomérisation des butènes-2-cis et trans 66
IV - 5 - 5 - 1 - Cas de l'isomérisation du butène-2-cis 68
IV - 5 - 5 - 2 - Cas de l'isomérisation du butène-2-trans 68
IV - 6 - Résumé des principaux résultats expérimentaux 71
IV - 7 - Discussion des résultats 72
IV - 8 - Echange OH → OD et isomérisation du butène-1 73
IV - 9 - Conclusions 75

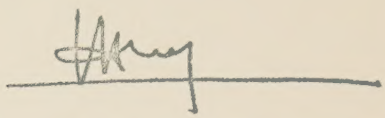
CONCLUSIONS GENERALES 79

BIBLIOGRAPHIE 81

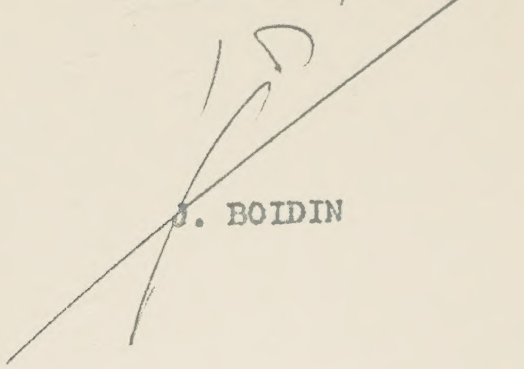
Vu,
Les membres du jury :



Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE.



Vu et accordé le p rmis d'imprimer.
Lyon, le 4 JUILLET 1974
Le Président de l'Université
Claude Bernard,



J. BOIDIN